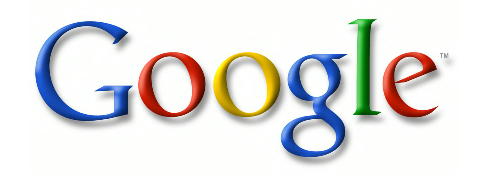


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

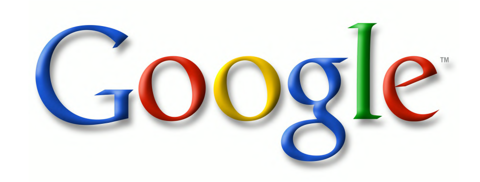
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`


3 3433 06272317 0



PAH
Annales

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1857.

PARIS.—IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
ue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME XLIX.

PARIS,
VICTOR MASSON, LIBRAIRE,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER
RUE DU JARDINET, N° 12.

1857.

THE
PUBL
ASTOR,
TILDEN
R

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

ÉTUDES

SUR LES

MODES D'ACCROISSEMENT DES CRISTAUX

ET SUR LES CAUSES

DES VARIATIONS DE LEURS FORMES SECONDAIRES ;

PAR M. L. PASTEUR.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences dans sa séance du 27 octobre 1856.

INTRODUCTION (1).

Tout le monde sait qu'un même corps peut affecter plusieurs formes cristallines distinctes : telle substance qui cristallise en cube offrira la forme de l'octaèdre régulier, du dodécaèdre rhomboïdal ; telle autre qui se montre en rhomboèdre se trouvera également en scalénoèdre, en prisme

(1) Ayant appris par le *Compte rendu* de la séance du 13 octobre que M. Marbach, de Breslau, s'occupait de recherches analogues à celles que je poursuis déjà depuis longtemps sur les variations des formes des cristaux, je me suis empressé de venir communiquer mes résultats à l'Académie, afin de conserver à mes études leur indépendance et à moi-même le droit de les continuer.

hexagonal régulier.... D'ailleurs les genres et les variétés de formes que présente une même substance sont liés entre eux par des lois fort simples qui résument toute la science des formes cristallines : la loi de symétrie d'une part, découverte par Romé de Lisle, mais précisée et agrandie par Haüy, et la loi de dérivation des faces dont tout l'honneur revient à ce dernier, bien qu'elle eût été préparée par les observations de Gahn sur le clivage du spath d'Islande et la manière dont Bergmann rendit compte de la structure du scalénoèdre métastatique, en partant des observations de son élève (1).

Mais sous quelles influences voit-on naître ces diverses formes cristallines d'un même corps? Quelle est la véritable cause des variations des formes secondaires? Ce problème a toujours beaucoup préoccupé les minéralogistes. L'étude des minéraux naturels prouva depuis longtemps que la principale cause des variations des formes secondaires était provoquée par la nature des substances qui avaient été présentes au moment de la cristallisation. Ainsi l'on avait reconnu que les cristaux d'une même localité offraient généralement des formes semblables, distinctes de celles que l'on trouvait, pour le même corps, dans des conditions géologiques différentes; et le plus ordinairement, là où les gisements étaient analogues, les formes d'une même espèce minérale se ressemblaient, quoique l'époque de formation et la position géographique fussent quelquefois très-éloignées. Certaines observations de laboratoire confirmaient ces résultats dans ce qu'ils avaient de plus

(1) *Voir* la deuxième et dernière édition de la *Cristallographie* de Romé de Lisle, Paris, 1783. *Voir* également la traduction du Mémoire de Bergmann, insérée dans le *Journal de Physique* de 1792. Ce travail de Bergmann a paru dans les *Actes d'Upsal* de 1779. Haüy en avait connaissance depuis le moment où il commença à se livrer à l'étude de la structure des cristaux. *Voir* le premier Mémoire d'Haüy sur les grenats (1781) et son *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux*... (1783-1784).

caractéristique, On savait, par exemple, que le sel marin cristallisé dans l'eau pure était cubique, et que celui qui se formait dans l'urine était en octaèdres réguliers. C'est à ma connaissance le premier exemple d'une substance de laboratoire capable d'être modifiée dans sa forme, à la volonté de l'opérateur, par l'influence de corps étrangers mêlés à sa dissolution (1).

Leblanc agrandit beaucoup le champ des observations sur les cristaux artificiels, et prouva de la manière la plus évidente l'influence des substances présentes dans la dissolution, pour modifier les genres de formes des cristaux d'un même corps. C'est lui qui reconnut que, pour avoir des cristaux cubiques d'alun, il faut que la liqueur renferme de l'alumine en excès, et que si dans l'eau mère qui donne des cristaux cubiques on place un cristal d'alun sous la forme de l'octaèdre, celui-ci passe peu à peu en grandissant à la forme du cube (2).

M. Beudant confirma et multiplia les expériences à la manière de Leblanc (3). Bien souvent depuis, les chimistes ont pu se convaincre que la présence des matières étrangères avait une influence marquée sur la forme cristalline des corps.

J'en ai donné moi-même plusieurs exemples dans un travail où j'avais intérêt à faire naître de nouvelles faces déterminées sur diverses espèces de cristaux (4).

Tout ce que nous savons sur les variations des formes secondaires se borne aux faits que je viens de rappeler. J'ai essayé d'éclairer ces questions difficiles par des études nouvelles. Je vais exposer les résultats auxquels j'ai été conduit

---

(1) *Voir* la *Cristallographie* de Romé de Lisle et le Mémoire de Fourcroy et Vauquelin, *Annales de Chimie*, tome XXXII, an VIII.

(2) *Journal de Physique*, tome XXXIII, 1788.

(3) *Annales des Mines*, tome III, 1819. Mémoire de Beudant.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVIII.

par l'examen minutieux des cristallisations de bimalate d'ammoniaque et de formiate de strontiane.

Bimalate d'ammoniaque.

Le bimalate d'ammoniaque ordinaire, c'est-à-dire actif sur la lumière polarisée, appartient au système du prisme droit à base rhombe; sa forme la plus habituelle lorsqu'il a pris naissance, aux températures ordinaires, dans l'eau pure saturée de ce sel, est indiquée dans la figure projetée *fig.* 1.

Fig. 1.

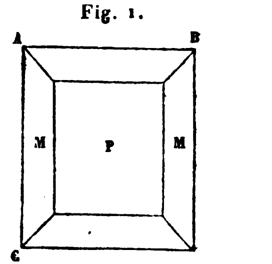
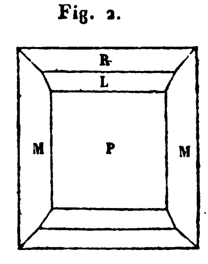


Fig. 2.



Nota. J'appellerai longueur du cristal le côté AC et largeur le côté AB.

On trouve en même temps des cristaux, *fig.* 2, chez lesquels le biseau supérieur et inférieur est double; souvent même ces faces de biseau sont striées par la formation alternative et successive des faces de l'un et de l'autre biseau. Ces stries ne se montrent jamais sur les biseaux latéraux. Il y a un clivage un peu fibreux, mais très-facile, parallèlement aux arêtes horizontales des figures, et par conséquent aux arêtes des faces des biseaux multiples. Ce clivage est souvent annoncé par des stries ou des plans de séparation intérieurs (1).

Le rapport des dimensions des arêtes horizontales et ver-

(1) Pour obtenir de beaux cristaux de bimalate d'ammoniaque, il fau . placer la dissolution dans un cristallisoir de verre à fond plat, et employer assez d'eau pour que la cristallisation ne donne qu'un petit nombre de cristaux à la fois. Les cristaux seront d'autant plus volumineux que l'on aura opéré sur une plus grande quantité de matière. Pourtant avec une centaine

ticales est très-variable. Certains cristaux sont plus longs que larges; c'est l'inverse pour d'autres. L'épaisseur est relativement petite, ce qui donne aux cristaux l'aspect de tables rectangulaires. Voici les angles et les notations dans le système Miller, adopté et introduit en France par M. de Senarmont :

P : M = 125° 38′	Notation des faces.
L : L = 104° 30′	M = (110)
	L = (011)
	R = (012)
	P = (010)

Les valeurs des axes sont :

$b = 1$, $a = 0,7170$, $c = 0,7743$ (1).

Ces cristaux peuvent porter des faces hémiédriques; mais j'y reviendrai tout à l'heure.

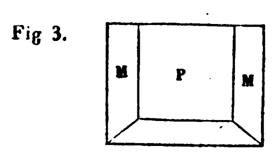
Mes premières observations ont eu pour but de suivre le mode de travail et d'accroissement des cristaux, lorsque, après les avoir brisés de telle ou telle manière, on les replaçait dans leur eau mère.

de grammes de sel en dissolution on peut se procurer des cristaux complets de plusieurs millimètres en longueur et en largeur, et d'une limpidité parfaite.

(1) L'étude de la forme du bimalate d'ammoniaque est difficile. Les remarques suivantes ne seront pas sans utilité.

J'ai trouvé que l'angle M : M variait dans des limites étroites, de l'ordre de celles des mesures. Il n'en est pas de même des angles des biseaux parallèles au clivage. Dans les cristaux non hémiédriques, plus longs que larges, L : L est le plus souvent égal à 103° 22′. Dans les cristaux *limpides*, plus larges que longs, L : L est égal à 104° 30′. Les cristaux hémiédriques portent ces deux angles indifféremment. Ce sont les circonstances les plus habituelles. Je me suis assuré que les faces de ces deux biseaux d'espèce différente faisaient respectivement des angles égaux avec les faces P. Cette précaution ne doit pas être négligée, parce qu'il peut arriver qu'un biseau résulte de l'intersection de deux faces de signes différents. Ainsi j'ai trouvé des biseaux de l'angle de 106° 22′; mais les deux faces de ces biseaux étaient inégalement inclinées sur les faces P. L'une d'elles faisait un angle de 128° 20′ avec la face P adjacente, et l'autre un angle de 125° 20′, angle à peu près égal à celui de la face M avec la face P. Les faces R donnent lieu à des observations du même genre. Voici un fait qui prouve bien que ces

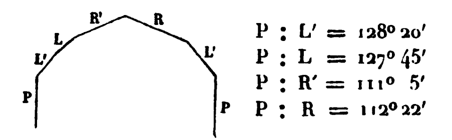
I. Si l'on brise un cristal suivant un plan de clivage, *fig.* 3, et qu'on le replace dans son eau mère, préalable-



ment transportée dans une pièce voisine dont la température soit inférieure de quelques degrés, afin qu'il y ait sursaturation et cristallisation à la nouvelle température, on voit un biseau se reformer avec une grande rapidité. Souvent déjà en quelques minutes il sera nettement accusé;

---

variations dans les angles des biseaux LL et RR sont dûes à des faces particulières. Sur certains cristaux on les trouve réunies. Voici le profil et les angles d'un cristal qui portait les faces suivantes :



J'ai pris pour calculer les axes les faces M qui se coupent sous les angles 108° 43' et 71° 17', et les faces L qui se coupent sous les angles 104° 30' et 75° 30'. Ces faces doivent être préférées parce que des valeurs d'axes qu'elles fournissent, on déduit par le calcul R : R ou $(012):(0\bar{1}2) = 137° 40'$ qui est très-sensiblement l'un des angles observés, tandis qu'en partant des valeurs d'axes données par les faces L'L' qui se coupent sous les angles 103° 22' et 76° 38' on obtient $(012):(0\bar{1}2) = 136° 54'$ qui ne répond à aucun des angles mesurés directement. On trouve en outre que $h = (111)$ fait avec M un angle de 142° 54' qui est l'angle observé ; en d'autres termes, les arêtes d'intersection de la face hémiédrique *h* avec les faces M et L sont respectivement perpendiculaires aux arêtes des biseaux MM et LL.

M. Nicklès a publié dans les *Comptes rendus de l'Académie*, page 270, tome XXVII, une Note intitulée : *Sur une cause de variations dans les angles des cristaux artificiels*, dans laquelle il attribue les différences données par l'observation dans la mesure des angles du bimalate d'ammoniaque, à des variations réelles dans les angles de faces déterminées. Je pense qu'il a pu être trompé par les particularités que je signale dans la forme cristalline de ce sel.

et même j'ai cru remarquer qu'en laissant l'eau mère à la température où elle se trouvait, le travail de reformation d'un biseau était manifeste au bout d'un temps assez court. Les nouvelles faces sont très-planes, brillantes; la portion de cristal rétablie est limpide si le travail a été suffisamment lent; un peu nuageuse, surtout à la surface de séparation des parties anciennes et nouvelles, si le travail a été trop rapide (1).

Il est bon dans ces expériences de se servir d'une eau mère décantée et de n'y placer que quelques cristaux ou même un seul en expérience.

Le travail peut être suivi à l'aide d'un microscope d'un faible grossissement. On place le cristal sur une lame de verre aux bords de laquelle on a collé d'autres lames longues et étroites, formant carré, de manière à faire une petite cuve. La cuve étant remplie d'eau mère et contenant le cristal, on la recouvre d'une autre lame de verre pour empêcher l'évaporation trop rapide et afin que l'observation ne soit pas gênée par les courbures de la surface de niveau. On peut suivre le travail sur les gros cristaux en les retirant de temps à autre de leur eau mère et les examinant à la loupe.

Voici comment le biseau se rétablit : la face de clivage montre presque immédiatement les faces du biseau sur ses bords, ce qui annonce un développement correspondant en hauteur perpendiculairement au clivage. Ce dernier accroissement peut être manifesté et mesuré au microscope par l'empiétement de la projection de la face de rupture sur les lignes de division d'un micromètre introduit dans le microscope. Un peu plus tard, la face horizontale a diminué

(1) Je reviendrai dans un travail spécial sur les cristaux nuageux, sur l'influence des corps en suspension dans la liqueur, et la manière dont le cristal emprisonne dans sa masse des substances étrangères. J'essayerai alors de rendre compte des principaux phénomènes de cristallisation dont parle M. de Senarmont dans son beau travail sur le polychroïsme. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI, pages 334 et suivantes.)

et les faces latérales du biseau se sont agrandies; puis elles se rejoignent : le biseau est reformé. A partir de ce moment où tout est redevenu régulier, le travail qui jusque-là avait été d'une rapidité exagérée sur la partie déformée, devient proportionnellement le même que sur le reste du cristal. Je dois ajouter que la face de rupture, qui est d'abord plane puisqu'elle est produite par clivage, ne reste pas constamment plane. Le plus ordinairement elle est couverte de stries provenant de la juxtaposition d'une foule de petits biseaux très-surbaissés que l'on distingue à la loupe.

II. Les choses se passent de la même manière lorsque l'on abat un biseau latéral par une face normale à P, et artificiellement obtenue par usure à la lime ou autrement, car il n'y a pas de clivage dans ce sens. Le biseau se reforme encore avec une rapidité surprenante, et, à part la production des stries, les choses se passent à peu de chose près comme dans le premier cas.

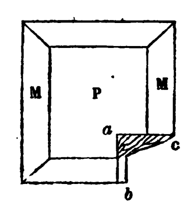
III. J'ai usé les angles solides des cristaux, ensemble ou séparément, et toujours après quelques heures de nouvel accroissement dans leur eau-mère, ils avaient repris leur forme et leur régularité. Il est même souvent difficile de se défendre d'un sentiment de surprise lorsqu'on revient, après quelques heures, examiner le cristal et qu'on le retrouve avec son aspect naturel, malgré les déformations quelquefois excessives qu'on lui avait fait subir.

IV. Enfin j'ai brisé des cristaux comme l'indique la *fig.* 4. Le cristal s'est encore rétabli avec une très-grande

Fig. 4.

M P M a c b

Fig. 4 (*bis*).



facilité, et dans beaucoup de cas, c'est à peine si un léger nuage annonçait la trace des fractures ou de l'usure à la lime. J'ai suivi le travail de reformation du cristal dans ce dernier cas comme dans tous les autres. Voici ce qui a lieu. Sur *ab*, perpendiculaire au clivage, un biseau se forme à peu près comme dans le deuxième cas, et ce biseau s'avance progressivement en restant parallèle à lui-même. Sur *ac* les choses se passent différemment : on voit partir de *ac* des lames qui s'avancent par des bords irréguliers, laissant entre elles des vides et se reliant au biseau sans règles déterminées, souvent par des lignes courbes. Ces lames grandissent peu à peu, et la régularité s'établit à la fin lorsque les dernières traces de la blessure vont disparaître.

Il résulte de l'ensemble de ces observations que quand un cristal a été brisé sur l'une quelconque de ses parties, et qu'on le replace dans son eau mère, en même temps qu'il s'agrandit dans tous les sens par un dépôt de particules cristallines, un travail très-actif a lieu sur la partie brisée ou déformée; et en quelques heures il a satisfait non-seulement à la régularité du travail général sur toutes les parties du cristal, mais au rétablissement de la régularité dans la partie mutilée. Afin d'avoir une idée plus précise du mode d'accroissement suivant les divers sens, je prenais les longueurs de certaines arêtes du cristal à la machine à diviser, avant et après le travail de reformation. Je ne rapporte pas ces mesures qui n'ajouteraient rien au fait général que je viens de signaler.

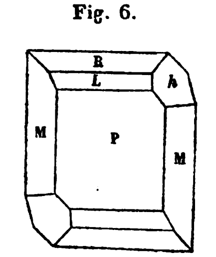
Beaucoup de personnes aimeront à rapprocher ces faits curieux de ceux que présentent les êtres vivants lorsqu'on leur a fait une blessure plus ou moins profonde. La partie endommagée reprend peu à peu sa forme primitive, mais le travail de reformation des tissus est, en cet endroit, bien plus actif que dans les conditions normales ordinaires.

Avant d'exposer différentes particularités des expériences qui précèdent et les autres observations que j'ai faites sur

les cristaux de bimalate d'ammoniaque, je rappellerai que ce sel en dissolution dévie le plan de la lumière polarisée. J'ai établi que les substances de cette nature avaient une structure cristalline dissymétrique, le plus ordinairement accusée par des faces hémiédriques. Or le bimalate d'ammoniaque ne porte jamais de telles faces lorsqu'il s'est formé dans l'eau pure. J'ai observé des milliers de cristaux de cette substance qui avaient pris naissance dans les conditions les plus diverses. J'ai fait voir d'autre part que cette combinaison offre constamment des faces hémiédriques quand on la retire d'une eau mère qui renferme une petite quantité des produits d'altération par la chaleur de ce même bimalate d'ammoniaque. Les cristaux ont alors les formes *fig.* 5 et *fig.* 6. Le plus ordinairement il n'existe

Fig. 5.

Fig. 6.



qu'une face hémiédrique et deux biseaux. Dans des cas plus rares on trouve des cristaux avec deux faces hémiédriques et un seul biseau. Les faces hémiédriques sont quelquefois courbes :

$$h : M = 142°54'$$
$$h = (111)$$

D'autre part, voici des observations faciles à reproduire. Si l'on fait agrandir des cristaux hémiédriques dans l'eau mère pure qui jamais n'en donne, ils ne tardent pas à perdre toutes leurs faces hémiédriques. Celles-ci sont comme une irrégularité artificielle ; elles deviennent rugueuses, chargées de parties saillantes et de parties creuses,

et finissent par disparaître. La même chose arrive si l'on pratique artificiellement, par usure à la lime ou d'une autre manière, une face hémiédrique sur un cristal ordinaire et qu'on le place ensuite dans une eau mère pure. Inversement, si l'on transporte dans la liqueur qui donne l'hémiédrie des cristaux formés dans l'eau pure, ceux-ci prennent peu à peu des facettes hémiédriques nettement accusées ; et si l'on a pratiqué sur eux, à la lime, des faces hémiédriques *artificielles*, elles se conservent et deviennent naturelles.

Ces faits sont assurément très-curieux ; mais quelle est leur cause? Qu'est-ce qui provoque ainsi l'apparition ou la disparition des faces hémiédriques et des faces secondaires en général? Nul doute qu'elle soit due à l'existence, dans un cas, à l'absence, dans l'autre, de certaines substances qui se forment, sous l'influence de la chaleur, par un commencement de décomposition du sel, ainsi que je l'ai expliqué ailleurs (1). Mais d'où vient que ces matières étrangères aient une telle influence? Comment agissent-elles sur les particules salines au moment de leur agrégation.

Une considération très-simple m'a porté à croire que l'une des causes possibles des phénomènes observés, c'est-à-dire des variations des formes secondaires des cristaux, se trouverait dans les différences que les matières étrangères seraient susceptibles d'occasionner sur les rapports d'accroissements des cristaux suivant leurs diverses dimensions. Réfléchissons à ce qui a lieu lorsqu'on enlève un biseau sur les cristaux de bimalate par clivage ou usure à la lime, et qu'on les replace dans leur eau mère. Nous avons vu que sur les bords de la face de clivage on voyait naître les faces du biseau qui, par leur développement progressif, faisaient disparaître peu à peu la face de clivage. En d'autres termes, perpendiculairement à cette face, le dépôt de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVIII.

particules est rapide ; il l'est beaucoup moins dans le sens latéral. Or, il me paraît évident que cette face de clivage ne pourrait persister, comme face du cristal, avec un tel mode d'accroissement exagéré perpendiculairement à sa direction, combiné avec les faces du biseau sur ses bords, bien qu'en définitive cette face soit possible dans le système général des modifications du cristal. Je ne préjuge rien sur les rapports réels d'accroissement des cristaux réguliers de bimalate d'ammoniaque dans l'eau pure. Je fais remarquer seulement d'une manière générale que, si dans un cristal quelconque, les accroissements dans divers sens étaient dans leurs proportions tels que nous les voyons dans le bimalate auquel on a abattu l'un de ses biseaux, la face tangente à l'arête de ce biseau ne pourrait exister comme face du cristal, bien qu'elle soit l'une des faces de la série des formes secondaires. Je pense donc que, dans l'étude des causes des variations des formes secondaires, il faut tenir compte du mode d'accroissement suivant les divers sens. Ce point de vue tout nouveau ne manque pas d'ailleurs d'analogie avec les idées d'Haüy sur la structure des cristaux. Mais je veux rester dans le domaine des faits. J'ai donc cherché s'il y avait une corrélation entre la variation dans les formes secondaires et la variation dans les modes d'accroissement.

J'ai pris un cristal entier, très-régulier, de bimalate d'ammoniaque non hémiédrique, et je l'ai coupé en deux moitiés suivant un plan de clivage. L'une de ces moitiés a été placée dans une eau mère donnant l'hémiédrie, l'autre moitié dans une eau mère pure qui ne la produit pas. Le lendemain matin, la première moitié portait tous ses biseaux et des faces hémiédriques sur chacun des quatre angles solides; l'autre moitié avait également ses biseaux, mais ne portait aucune face hémiédrique, conformément aux résultats que j'ai précédemment exposés. Or voici la particularité remarquable de cette expérience : le cristal

sans face hémiédrique était beaucoup plus large que l'autre; celui-ci, au contraire, s'était allongé considérablement. Les conditions de la cristallisation avaient été les mêmes : les cristallisoirs étaient pareils, l'un près de l'autre, sur la même table, et les cristaux avaient été placés et retirés en même temps.

Ce fait méritait d'être confirmé et étudié avec plus de soin. Les mesures suivantes prouveront sans contestation possible qu'un cristal de bimalate d'ammoniaque s'accroît beaucoup plus en longueur qu'en largeur dans l'eau mère qui donne l'hémiédrie, tandis qu'il s'agrandit un peu plus en largeur qu'en longueur dans l'eau mère pure où les faces hémiédriques nous ont paru jusqu'à présent impossibles.

Soient toujours AB et AC, *fig.* 1, la largeur et la longueur des cristaux de bimalate; AB parallèle au clivage. J'ai placé dans une eau mère pure, saturée à 10 degrés, plusieurs cristaux de bimalate d'ammoniaque, limpides, complets, d'une régularité et d'une beauté qui ne laissaient rien à désirer; ces cristaux, mesurés à la machine à diviser, avaient les dimensions suivantes :

		millim
I.	AB =	3,250
	AC =	5,692
II	AB =	2,840
	AC =	4,240
III......	AB =	1,140
	AC =	4,344
IV......	AB =	2,444
	AC =	1,740

Les trois premiers cristaux étaient donc plus longs que larges, et le cristal IV plus large que long. L'eau mère pure contenant les cristaux a été placée dans une pièce voisine, d'une température de quelques degrés plus basse

particul[illegible] saturée, puis recou- latér[illegible] six heures on retira ne p[illegible] essuyés, on les mesura de mo[illegible] limpides, aucun cristal ne s'était di[illegible] leur surface; leur accroissement b[illegible] libre. Malheureusement il arrive tou- [illegible] expériences que l'arête du biseau latéral se [illegible] elle se renfle vers son milieu, et les nou- [illegible] manquent de rigueur. J'ai pris la moyenne [illegible] largeurs des extrémités et du milieu du cristal; mais la [illegible] d'erreur que je signale ne peut influer en rien sur le [illegible] du résultat que j'avais en vue. Voici les nouvelles mesures :

		millim
I.......	AB =	3,760
	AC =	6,030
II.......	AB =	3,380
	AC =	4,610
III......	AB =	1,680
	AC =	4,652
IV......	AB =	3,020
	AC =	2,210

Il résulte de ces mesures comparées aux premières que les accroissements en largeur et en longueur ont été :

	millim
I........	0,510
	0,338
II........	0,540
	0,380
III.......	0,540
	0,308
IV.......	0,576
	0,470

L'accroissement en largeur a donc, dans tous les cas,

dépassé l'accroissement en longueur. Il est à regretter que l'incertitude qui règne sur la mesure de la largeur ne permette pas de tirer, de la comparaison des résultats numériques, les utiles conséquences qu'elles renferment. Quoi qu'il en soit, et telles qu'elles sont, elles prouvent que dans l'eau pure l'accroissement en largeur surpasse l'accroissement en longueur; elles tendent aussi à établir que des cristaux de dimensions linéaires très-diverses, mis à grandir dans une eau mère, ont des modes d'accroissement peu différents, et il y a tout lieu de croire qu'ils seraient plus voisins encore si les mesures, dans le cas particulier du bimalate, ne comportaient pas des difficultés et des erreurs, malgré la beauté admirable des cristaux qui m'ont servi. Il y a là une question importante sur laquelle je reviendrai. Il faudra aussi disposer les expériences de manière à pouvoir étudier l'accroissement suivant l'épaisseur.

Voici maintenant les résultats obtenus, dans des essais séparés, sur deux cristaux déposés dans une eau mère qui donnait l'hémiédrie:

		millim
V.......	AB =	1,612
	AC =	5,094
VI.....	AB =	1,594
	AC =	5,102

Après quelques heures ils avaient pris les dimensions suivantes :

		millim
V.......	AB =	1,726
	AC =	6,134
VI.....	AB =	1,728
	AC =	6,500

Les accroissements en largeur ont donc été 0,114, 0,134, et les accroissements en longueur 1,040 et 1,398. L'accroissement en longueur, loin d'être inférieur à celui en lar-

geur, comme dans le cas de l'eau mère pure, a été environ dix fois plus grand (1).

En résumé, l'impureté de l'eau mère qui provient du bimalate chauffé ne provoque pas seulement la naissance de faces secondaires nouvelles, mais aussi un accroissement exagéré en longueur. J'ai lieu de croire que l'accroissement suivant l'épaisseur a également changé. Mes observations sur ce point sont incomplètes; je ne les rapporte pas.

Cela posé, il est naturel de se faire la question suivante : Ces deux phénomènes, savoir la variation dans les formes secondaires et les variations dans les modes d'accroissement, sont-ils les effets d'une même cause inconnue; ou bien sont-ils déjà liés entre eux comme un effet l'est à sa cause? En d'autres termes, l'influence des matières étrangères n'aurait-elle pas pour conséquence immédiate de modifier les rapports d'accroissement des cristaux, suivant leurs diverses dimensions, par les attractions moléculaires individuelles qu'elles apportent au sein de la liqueur : attractions, sans nul doute, très-faibles si on les compare à celles des molécules similaires entre elles, mais suffisantes pour altérer les valeurs respectives des forces qui réunissent ces molécules par leurs parties homologues, au moment de l'arrangement cristallin.

L'individualité d'un cristal ne réside pas dans sa matière propre avec sa forme visible et tangible; elle est tout entière dans la molécule chimique et dans les lois de distances des molécules chimiques identiques. Mais à côté de ces choses qui, par elles seules, constituent le corps cristallisé avec sa forme primitive, il faut considérer les rapports des nombres de molécules qui, dans des temps égaux, se juxtaposent selon les diverses dimensions linéaires. La part qui

(1) Dans un nouveau travail je m'occuperai de la variation apportée dans le mode d'accroissement par la quantité plus ou moins grande au sein de la liqueur, de ces matières étrangères qui ont la propriété de provoquer l'hémiédrie du bimalate d'ammoniaque.

revient à la composition chimique et aux lois des distances mutuelles des molécules dans l'ensemble des propriétés du cristal est assurément considérable et prépondérante, mais on ne doit pas négliger les manifestations phénoménales qui peuvent être dues aux rapports des nombres de molécules déposées dans des temps égaux, selon les divers sens. C'est là un point de vue qui m'a paru très-digne d'être poursuivi par l'expérience.

En définitive, si les présomptions qui me guident ont quelque valeur, il doit être possible de modifier les formes secondaires d'un cristal en apportant quelque dérangement dans ses modes d'accroissement suivant ses diverses dimensions. Or, si nous nous reportons aux premières expériences que j'ai indiquées au commencement de ce Mémoire, et relatives à l'agrandissement des cristaux brisés, il sera facile de reconnaître que c'est là un des moyens efficaces que l'on peut mettre en pratique pour modifier les modes d'accroissement des cristaux. Nous avons vu que, dans tous les cas, le travail sur les parties brisées ou déformées était très-actif, que le cristal reprenait très-vite sa régularité; cet effet ne peut évidemment se produire qu'autant que le mode d'accroissement sur la partie malade sera tout autre que sur les parties saines. Conséquemment nous devrions trouver sur ces brisures en voie de reformation des faces qui n'existent pas sur les cristaux réguliers, et ces mêmes faces devront disparaître dès que le cristal aura repris sa régularité première, celle qui est compatible avec la nature de l'eau mère. C'est précisément ce qui arrive. Ainsi jamais, comme je l'ai déjà dit, le bimalate d'ammoniaque ne présente de faces hémiédriques lorsqu'il a cristallisé dans l'eau pure. Il n'en prend pas davantage si, après l'avoir retiré de son eau mère, on l'y replace pour qu'il s'y agrandisse de nouveau. Mais qu'on le brise profondément sur un angle et qu'on le place dans une eau mère pure, on verra presque toujours sur la cassure en voie de réta-

blissement, sur les bords de telle ou telle partie saillante, soit des faces hémiédriques, soit même des faces tangentes aux angles solides, que n'offre dans aucun cas une cristallisation ordinaire; mais toutes ces faces disparaissent dès que le cristal a repris sa régularité ou son mode d'accroissement ordinaire, propre à l'eau mère sur laquelle on opère.

Dans ces expériences, il y a indépendance complète entre les diverses parties du cristal. Ce qui se passe sur un point n'a pas de rapport avec ce qui a lieu sur des parties semblables, mais éloignées. Tout paraît dépendre des conditions locales d'accroissement. Ainsi je possède un cristal que j'ai fait agrandir dans une eau mère pure, après l'avoir usé à la lime et par dissolution, de manière à le transformer en une sorte de petite boule assez irrégulière. Il est redevenu très-régulier; mais l'ayant retiré dès que je me fus aperçu de cette régularité et du rétablissement de toutes ses parties, il offre sur l'un de ses angles une belle face hémiédrique. Aucun autre angle n'en porte, et assurément si je l'avais laissé grandir encore pendant quelque temps dans la même liqueur, il aurait perdu cette face. Celle-ci n'était que l'effet du genre particulier de travail et d'accroissement sur l'angle en question, et dépendant du mode d'irrégularité que j'avais déterminé en cet endroit.

Bien que ces faits paraissent appuyer l'idée générale que j'ai énoncée, et sur la valeur de laquelle je cherche à m'éclairer, il était à désirer que des expériences fussent établies de manière à montrer plus directement la corrélation du mode d'accroissement et de la nature des faces secondaires. Or, nous avons reconnu qu'un cristal de bimalate déposé dans une eau mère impure où il devient hémiédrique immédiatement, s'accroissait considérablement plus en largeur qu'en longueur, tandis que s'il était déposé dans l'eau mère pure qui ne donne pas ou qui ôte l'hémiédrie, il s'accroissait au contraire un peu plus en largeur qu'en longueur. Si le mode d'accroissement est ici corrélatif de la

variation de la forme, on doit pouvoir provoquer l'hémiédrie avec l'eau mère pure qui ne la donne jamais dans les conditions normales, en empêchant le cristal de s'accroître latéralement, et en provoquant, au contraire, un agrandissement anormal en longueur. A cet effet, j'ai déposé dans une eau mère pure de bimalate, un cristal non hémiédrique, sur les faces latérales duquel j'avais collé de petites bandes de papier métallique, et dont j'avais abattu par clivage les biseaux supérieur et inférieur, double condition qui devait rendre nul l'accroissement en largeur et très-grand l'accroissement en longueur, et placer par conséquent le cristal dans la situation que fait naître l'eau mère impure. Le lendemain, le cristal avait repris sa régularité, et les faces hémiédriques étaient accusées sur les quatre angles solides. Si le papier métallique n'est placé que d'un côté, les faces hémiédriques ne se produisent également que de ce côté. J'ai répété plusieurs fois cette expérience avec succès. Néanmoins elle mérite d'être suivie avec beaucoup de soin, et il faut en quelque sorte prendre sur le fait la naissance des petites faces hémiédriques. Si l'on tarde trop à examiner le cristal, ou si la liqueur n'est pas dans de bonnes conditions de cristallisation, on pourra ne pas obtenir la production de l'hémiédrie. Il peut arriver, par exemple, que le cristal, en grandissant, dépasse le papier métallique et commence à le recouvrir, ou que celui-ci se décolle par la pression d'un dépôt de particules au-dessous de lui, dans certains vides laissés sur ses bords. Dans tous ces cas les faces nouvelles n'apparaissent pas. Il est bon quelquefois de faire un peu déborder le cristal par le papier vers les extrémités.

En présence de tous ces faits, il est difficile de méconnaître que l'un des principaux rôles des matières dissoutes ou en suspension dans la liqueur au moment de la cristallisation, pourrait être d'altérer les rapports d'accroissement des cristaux suivant leurs trois dimensions ; ce serait un effet

plutôt physique que chimique. Les rapports d'attractions mutuelles des molécules salines, suivant leurs différents côtés, seraient changés, et les nouveaux rapports entre les nombres de particules déposées dans l'unité de temps permettraient l'existence ou l'absence de certaines faces parmi celles qui sont compatibles avec la forme primitive du corps.

Une forme cristalline quelconque est en effet compatible avec un grand nombre de faces secondaires que les lois de symétrie et de dérivation des faces permettent d'assigner à l'avance. On peut même imaginer la forme en question, associée par la pensée aux faces élémentaires de toutes les formes dites secondaires; mais celles-ci peuvent n'être pas compatibles avec les modes d'accroissement particuliers du cristal, et tel mode donnerait de préférence telle forme ou mieux telle combinaison de formes simples; tel autre mode fournirait telle autre combinaison. L'influence des matières étrangères pourrait avoir pour résultat d'amener ces modifications dans les modes d'accroissement, et du moment où, par des effets physiques quelconques, on forcerait le cristal à dévier des lois de sa formation, spéciales à telles conditions de la cristallisation, on pourrait produire le même résultat que par les matières étrangères présentes dans la liqueur.

Je suis bien loin d'attacher à ces considérations une valeur exagérée. Si une circonstance fortuite ne m'avait obligé à les faire connaître, je les aurais suivies, pendant très-longtemps encore, avant de publier les faits qui s'y rapportent. Plus on vieillit dans l'habitude de la recherche de la vérité, plus on éprouve le besoin d'atteindre à une perfection toujours hélas! bien relative. Au demeurant, nos hypothèses sont toujours bonnes quand on les prend comme des instruments capables de donner des idées pour varier et multiplier les expériences.

Formiate de strontiane.

J'ai essayé de faire l'application des résultats précédents à la solution d'une question qui offre beaucoup d'intérêt, et qui se lie à l'histoire cristallographique du quartz, ce minéral extraordinaire.

Lorsque j'eus découvert l'hémiédrie dans les formes cristallines des produits moléculairement actifs sur la lumière polarisée, et la singulière constitution de l'acide racémique, les analogies très-marquées, comme aussi les différences profondes qui existaient cristallographiquement et optiquement entre le quartz et ces produits, me firent penser que l'hémiédrie devait avoir deux origines distinctes, et je développai à plusieurs reprises cette opinion que l'hémiédrie était le résultat d'un arrangement dissymétrique des atomes élémentaires dans la molécule chimique, ou la conséquence d'un arrangement dissymétrique dans les particules cristallines. Dans le premier cas, on a beau détruire le cristal par dissolution, le pouvoir rotatoire se manifeste à l'état liquide, parce qu'il réside dans la molécule chimique; dans le deuxième cas, au contraire, l'action optique n'est possible que dans le cristal constitué. La dissolution fait disparaître la cause du pouvoir rotatoire, à peu près, dirais-je, comme si l'on construisait un édifice ayant la forme extérieure d'un polyèdre qui offrirait l'hémiédrie non superposable, et que l'on démolirait ensuite; après la destruction de l'ensemble, il ne resterait rien de la dissymétrie première.

Tel était le cas du quartz qui perdait toute dissymétrie optique par le fait de sa fusion ou de sa dissolution.

Mais cette manière de voir, cette séparation établie entre la nature des causes des pouvoirs rotatoires du quartz et des substances organiques actives, souffrait diverses objections. Le quartz ne peut être dissous et soumis à la cristallisation de manière à permettre une étude facile de ses

cristaux et de toutes leurs particularités géométriques. D'autre part, le quartz ne peut être fondu que par l'application d'une température tellement élevée, que la disparition de ses propriétés dissymétriques pourrait être due à l'influence de la chaleur, opinion qui parut corroborée plus tard, lorsque je reconnus que l'acide malique actif devient inactif quand on le soumet, dans certaines conditions, à une haute température.

Il fallait donc trouver une substance hémiédrique à la manière du quartz, tantôt à droite, tantôt à gauche, sur laquelle on pût faire des épreuves de dissolution et de cristallisation par des moyens d'une action modérée, et qui, par la beauté de ses cristaux, se prêtât à une étude cristallographique minutieuse.

C'est alors que je fis connaître le formiate de strontiane, dont voici les curieuses propriétés (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXI, p. 32).

Toute cristallisation de formiate de strontiane donne des cristaux de deux sortes : les uns hémièdres à droite, les autres hémièdres à gauche. L'hémiédrie est non superposable; dissoute dans l'eau, ni l'une ni l'autre espèce de ces cristaux ne manifeste de déviation d'optique. Si l'on fait redissoudre séparément les cristaux droits ou les cristaux gauches, et qu'on soumette la liqueur à une cristallisation par évaporation brusque ou spontanée, les deux sortes de cristaux prennent naissance. Ce sont les propriétés du quartz, et plus spécialement celles que M. Marbach découvrit, quelques années après, dans le chlorate de soude, mais avec une particularité qui donne à son sel un intérêt que n'avait pas le formiate de strontiane. En effet, le formiate de strontiane étant un cristal à deux axes, la double réfraction y masque le phénomène rotatoire, comme elle le fait pour les cristaux d'acide tartrique, de sucre candi et généralement de tout corps moléculairement actif, dont aucun ne s'est encore rencontré dans le système cubique ou dans l'un des deux

systèmes à un axe. Le chlorate de soude, au contraire, appartenant au système cubique, où la double réfraction est absente, s'est montré optiquement droit ou gauche, en même temps qu'il était hémiédriquement droit ou gauche. Mais encore bien que moins complètes que dans le chlorate de soude, les analogies du formiate de strontiane et du quartz sont tellement évidentes, que j'ai cru pouvoir me servir du formiate pour éclairer des questions très-délicates relatives à la cristallisation du quartz (1).

---

(1) Un fait utile à signaler dans l'étude du formiate de strontiane est l'existence en nombre presque toujours très-inégal des deux sortes de cristaux hémiédriques. Le poids total de l'une des espèces diffère beaucoup du poids total de l'autre. Il est à peu près impossible de faire une comparaison rigoureuse des poids respectifs des cristaux de quartz droit et gauche dans une cristallisation naturelle de ce minéral. Cependant j'ai pensé qu'en prenant des cristallisations chargées d'une foule de cristaux, peu différents par leur taille et leur volume, tous plagièdres, faisant le dénombrement des droits et des gauches, on pourrait lever en partie la difficulté et reconnaître s'il y avait par égale part les deux espèces de cristaux. Voici mes résultats :

Un premier échantillon m'a donné.... .	125 gauches 107 droits;
Un deuxième de même origine........ .	200 gauches 167 droits;
Un troisième également de même origine.	362 gauches 319 droits.

Sur deux autres échantillons d'origine différente j'ai trouvé :

Pour le premier......................	71 gauches 80 droits;
Pour le second.......................	147 gauches 162 droits.

Je n'ai jamais rencontré dans aucune des collections de Paris (et j'ai employé plusieurs semaines à ce travail) un échantillon qui ne portât qu'une seule sorte de cristaux plagièdres.

J'ai fait tailler en outre un ensemble pris au hasard de soixante-dix canons de quartz du Brésil, de ceux qui servent aux opticiens dans la construction des appareils polarisants, et j'y ai reconnu par le sens des spirales d'Airy 33 gauches et 37 droits. Un très-petit nombre de ces cristaux portaient des faces plagièdres. C'est ce qui m'avait obligé à les faire tailler pour reconnaître le sens de leurs propriétés optiques.

M. Soleil père, que j'ai consulté sur ce sujet, m'a affirmé que toujours dans les cristaux du Brésil il avait rencontré plus de droits que de gauches.

Ces faits tendent à établir une nouvelle analogie entre le formiate de strontiane, le chlorate de soude et le quartz.

L'histoire des propriétés optiques et cristallographiques du quartz est bien connue; je n'ai pas à la rappeler avec détail. On sait qu'en 1811, Arago fit l'observation devenue si féconde de la polarisation rotatoire de cette substance. Arago abandonna sa découverte, comme il fit toujours, car ce fut là l'un des côtés de la vie scientifique de ce grand physicien. Deux années après, M. Biot présenta toutes les lois physiques du phénomène, l'isolant avec soin de tous ceux au milieu desquels Arago avait paru le confondre, et donnant à ses études une rigueur que le temps a respectée. Chemin faisant, M. Biot reconnut ce fait, éminemment curieux, de l'existence dans le quartz de deux sortes de cristaux, les uns déviant à droite, les autres à gauche, de la même quantité pour la même épaisseur. Plus tard, J. Herschell remarqua une relation entre la position sur les cristaux du quartz des faces plagièdres signalées par Haüy, et le sens de la déviation optique de ces mêmes cristaux. Mais la remarque d'Herschell offrait dans sa généralisation plusieurs objections. Voici les principales :

1°. Une foule de cristaux de quartz ne portent pas les faces plagièdres;

2°. On trouve des échantillons où certains angles portent des faces plagièdres à droite, d'autres angles des faces plagièdres à gauche;

3°. Il y a des échantillons qui, sur un même angle, portent les deux sortes de faces hémiédriques à droite et à gauche, et le cristal est toujours d'un seul sens optiquement, lors même que l'on étudie la portion de matière immédiatement située au-dessous de ces faces inclinées dans les deux sens.

A l'époque où je m'occupais d'établir expérimentalement la corrélation de l'hémiédrie et du phénomène rotatoire moléculaire, ces faits et d'autres encore, par exemple l'absence totale des faces hémiédriques dans le bimalate d'ammoniaque, le bimalate de chaux, la tartramide,...., se ésentaient souvent à l'esprit des savants éminents qui

voulaient bien m'admettre à discuter avec eux ces beaux phénomènes si intimement liés aux conditions les plus cachées de la mécanique moléculaire.

Dans ma pensée, toutes ces anomalies n'étaient que des accidents, et je prouvai ultérieurement que, par des artifices de cristallisation, il était facile de faire apparaître des faces hémiédriques sur tous les corps moléculairement actifs qui jusque-là n'en avaient jamais présenté. Ainsi je fis voir que le bimalate d'ammoniaque, qui dans aucun cas ne porte de faces hémiédriques lorsqu'il s'est formé dans l'eau pure, en prend constamment quand il cristallise dans une eau mère renfermant quelques-unes des substances produites par sa décomposition ignée. Je prouvai également que le bimalate de chaux, cristallisé dans l'acide nitrique, est toujours hémiédrique, tandis que cristallisé dans l'eau pure, il ne l'est jamais. Les faces hémiédriques sont donc des faces assimilables à toutes les faces secondaires; et l'on sait bien que celles-ci, quoique toujours possibles, existent ou sont absentes suivant les conditions de la cristallisation.

Mais comment lever les difficultés que présentait le quartz, qui ne peut se prêter à des cristallisations artificielles? Je pensai que l'on pourrait prendre dans le formiate de strontiane (capable de subir toutes les opérations de cristallisation et de dissolution) les anomalies mêmes du quartz, et montrer que dans le formiate elles ne sont en effet que des accidents (1).

---

(1) C'est à l'occasion du formiate de strontiane et des services que je croyais pouvoir en tirer pour expliquer les anomalies du quartz, que j'ai commencé les recherches qui font l'objet de ce Mémoire. Les modes d'expérimentation que j'y ai employés m'ont été suggérés par la lecture d'un extrait des travaux de Leblanc, publié dans le *Journal de Physique* de Delamettrie, tome XXXIII, année 1788. « Leblanc a remarqué que des faces surnumé-» raires se rencontraient sur les cristaux qui, après avoir souffert un com-» mencement de dissolution, reprenaient leur accroissement. Un angle » arrondi par la dissolution présente ensuite plusieurs faces qui ont des

C'est ce genre d'études qu'il me reste à faire connaître et pour lequel je me suis aidé des résultats généraux consignés dans la première partie de ce Mémoire.

J'ai établi que l'un des moyens de faire naître sur un cristal des faces nouvelles était d'altérer ses modes d'accroissement suivant ses divers sens, et que l'une des pratiques qui atteignaient ce résultat était la reformation, sur cassure, usure à la lime, ou dissolution préalable par l'eau, d'une partie quelconque du cristal, parce que celui-ci revient toujours à la régularité que comporte sa nature, et qu'il ne peut aller d'une irrégularité arbitraire à une régularité déterminée par un travail ordinaire et régulier. Le mode d'accroissement est donc changé, et, à ce titre, des faces nouvelles prennent généralement naissance. Cela posé, examinons les anomalies du quartz.

1°. Beaucoup de cristaux ne portent pas de faces plagièdres.

De même on trouve souvent toute une cristallisation de formiate qui ne porte aucune face hémiédrique. Mais pour les faire naître, il suffit d'user les cristaux, ou de les briser, ou de les faire dissoudre en partie et de les remettre à s'accroître. Les uns deviennent droits, les autres gauches, parce qu'il est dans leur nature d'être tels ou tels.

2°. On trouve des échantillons de quartz où certains angles portent des faces plagièdres à droite, d'autres angles des faces plagièdres à gauche; et il y a des cristaux qui sur un même angle portent les deux faces hémiédriques.

Or rien n'est plus facile, en brisant des cristaux de formiate, ou en les usant sur les angles convenables et en les remettant à s'agrandir, de faire naître à droite et à gauche des faces hémiédriques; et même, quand le cristal a été brisé profondément et qu'on le retire avant que sa blessure

---

» inclinaisons différentes entre elles, et toutes ces faces disparaissent à » mesure que l'angle se rétablit. »

soit rétablie, on peut dire qu'il est surchargé de faces hémiédriques à droite et à gauche, à tel point que l'on ne saurait dire le plus souvent quel est son caractère hémiédrique, si l'extrémité qui n'a pas été brisée ne l'accusait sans laisser aucun doute. La partie brisée elle-même rentre plus tard dans la loi commune; car généralement, et en faisant la part des irrégularités inhérentes à ce mode d'expérimentation, on voit nettement que si un cristal exclusivement droit, ou exclusivement gauche, se couvre, par mon artifice, de nouvelles faces hémiédriques à droite et à gauche simultanément, il y a prédominance d'une zone hémiédrique sur l'autre, et de telle sorte que le cristal droit reste droit, que le cristal gauche reste gauche (1). La prédominance du caractère hémiédrique est accusée soit par un élargissement plus prononcé des faces hémiédriques d'un certain sens, soit plus ordinairement par un nombre de faces hémiédriques plus grand d'un côté que de l'autre, et indiqué par le sens hémiédrique primitif. Or, si l'on se reporte aux savants travaux sur les formes du quartz, on verra que, dans tous les cas où ce minéral a offert sur un même angle les deux sortes de faces hémiédriques, elles n'étaient pas toutes de même signe cristallographique à droite et à gauche, ou bien il y en avait un plus grand nombre d'un côté que de l'autre.

Nota. — J'ai l'honneur de déposer sur le bureau de l'Académie une série de beaux échantillons de cristaux, soigneusement classés et étiquetés, qui démontrent l'exactitude des faits que je viens de lui soumettre.

---

(1) Je dis qu'il faut faire la part des irrégularités inhérentes à ce mode d'expérimentation. Rien n'est plus facile, en effet, que de rendre droit en apparence un cristal gauche, et inversement. Il suffit de forcer l'irrégularité à se montrer, et de retirer le cristal avant qu'elle ait disparu sous l'influence des conditions normales.

OBSERVATIONS SUR LA SURSATURATION DES DISSOLUTIONS SALINES ;

Par M. Henri LOEWEL.

SIXIÈME MÉMOIRE.

§ 92. Les chimistes savent depuis longtemps que plusieurs sels peuvent cristalliser sous des formes et avec des proportions d'eau de cristallisation différentes, selon la température plus ou moins élevée à laquelle la cristallisation a lieu; mais personne, à ma connaissance, n'avait constaté par des expériences, ni même présumé que ces variétés ou modifications d'un même sel eussent des solubilités différentes. Il était, au contraire, généralement admis que chaque sel se dissolvait toujours en même proportion dans l'eau à une même température. Dans le cours de mes recherches sur la sursaturation des dissolutions salines, j'ai constaté que le sulfate de soude, le carbonate de soude, le sulfate de magnésie, peuvent être obtenus chacun sous plusieurs formes cristallines contenant diverses proportions d'eau *et ayant des solubilités différentes*; de sorte que l'eau, saturée de l'un de ces trois sels, peut en contenir des proportions très-différentes à une même température, selon la constitution moléculaire sous laquelle ce sel se trouve lorsqu'il entre en dissolution. Je dis selon sa constitution moléculaire et non selon son degré d'hydratation, voici pourquoi : J'ai trouvé que le carbonate de soude peut cristalliser sous deux formes différentes contenant chacune 7 équivalents d'eau de cristallisation et ayant pourtant des solubilités très-différentes à une même température (1). Le sulfate de magnésie m'a également présenté deux modifica-

(1) Deuxième Mémoire, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXIII, page 334.

tions isomériques de formes cristallines différentes, contenant chacune 7 équivalents d'eau et dont les solubilités aux mêmes températures diffèrent aussi beaucoup (1). La proportion d'eau que le sel prend en cristallisant n'est donc pas en réalité la cause des différences qu'il peut présenter dans l'une de ses propriétés chimiques, la solubilité; ces différences proviennent surtout d'un arrangement différent des atomes dans la molécule saline, ou, ce qui revient au même, d'une différence dans la constitution moléculaire du sel (2).

§ 93. Comme les dissolutions saturées de sulfate de soude à leur point d'ébullition qu'on laisse refroidir dans des vases clos à l'abri du contact de l'air atmosphérique, déposent toujours des cristaux à 7HO quand elles sont exposées à une température suffisamment basse, j'ai dit dans mon premier Mémoire, § 16 (3), que ces dissolutions pouvaient être considérées, même avant qu'elles déposassent des cristaux, comme tenant en solution ce sel modifié qui ne prend que 7 équivalents d'eau en cristallisant. Depuis lors, l'observation des phénomènes que présentent les dissolutions d'autres sels dans des circonstances analogues, m'a suggéré des doutes à cet égard. Pour les éclaircir, j'ai entrepris une nouvelle série d'expériences, afin d'étudier mieux et plus complétement que je ne l'avais fait dans mon premier travail, les diverses modifications que le sulfate de soude peut éprouver dans sa constitution moléculaire et ses propriétés chimiques, soit en se dissolvant, soit en cristallisant à différentes températures de l'échelle thermométrique. Il m'a surtout semblé inté-

---

(1) Quatrième Mémoire, mêmes *Annales*, tome XLIII, page 405.

(2) Un illustre membre de l'Académie, M. Chevreul, a déjà émis une opinion analogue au sujet des trois hydrates de l'acide phosphorique et des aluns de chrome violet et vert. (*Comptes rendus*, séance du 28 mai 1855; tome XL, page 1172.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIX, page 62.

ressant de rechercher s'il n'y avait pas une connexion très-intime entre les modifications que ce sel peut éprouver dans sa constitution moléculaire et le fait anomal très-curieux, constaté il y a quarante ans par M. Gay-Lussac, savoir : l'augmentation de sa solubilité à mesure que la température s'élève depuis o degré jusqu'à environ 33 degrés, puis la diminution graduelle de cette solubilité à mesure que la température continue de s'élever à partir de 33 degrés jusqu'à 103°,17, point d'ébullition de la dissolution saturée. C'est un résumé des résultats de ces recherches que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie dans ce Mémoire.

I. — *Sulfate de soude sous la constitution moléculaire de sel anhydre cristallisé.*

§ 94. Quand on liquéfie par la chaleur des cristaux de sulfate de soude à 10 HO dans leur eau de cristallisation, et qu'on bouche la fiole après l'avoir retirée de dessus la lampe, lorsque la liqueur saline est parvenue à son point d'ébullition, il reste une certaine quantité de sel non dissous sous forme de poudre cristalline ou petits cristaux qui sont du sulfate de soude anhydre. A mesure que la dissolution se refroidit, on voit, en l'agitant, qu'elle redissout peu à peu une certaine quantité de ces petits cristaux. Plus sa température baisse, jusqu'à environ 18 degrés, plus elle en redissout. Si l'on expose la fiole à une température inférieure à 18 degrés, la dissolution, au lieu de continuer à redissoudre du sel anhydre cristallin, dépose alors sur celui qui reste non dissous des cristaux de sulfate de soude contenant seulement 7 équivalents d'eau de cristallisation. J'ai constaté par de nombreuses expériences que, jusqu'à cette limite inférieure de température où un sel d'une constitution moléculaire différente prend naissance, le sel anhydre cristallin se redissout toujours en même proportion à une même température; de façon que, à chacune

des températures comprises entre 18 degrés et le point d'ébullition, quand la liqueur a redissous toute la quantité de sel qu'elle peut dissoudre par une fréquente agitation, elle possède toujours la même richesse. Lorsqu'une dissolution se trouve saturée à la température de 25 degrés par exemple, et qu'on l'expose à une température de 20 degrés, elle dissout encore du sel anhydre jusqu'à ce qu'elle en soit saturée; si on l'expose ensuite à une température de 30 degrés, elle déposera du sel anhydre jusqu'à ce qu'elle n'en contienne plus que la quantité qui forme le point de saturation à cette dernière température. Ces liqueurs salines, saturées à différentes températures, comprises entre 103°,17, point de leur ébullition, et 17 à 18 degrés, point où un sel d'une autre constitution moléculaire y prend naissance, doivent donc être considérées comme des dissolutions de sulfate de soude sous la constitution moléculaire de sel anhydre cristallisé; leur richesse indique la solubilité de ce sel à ces diverses températures. J'ai déterminé cette richesse avec soin par un grand nombre d'expériences.

J'ai considéré à tort dans mon premier Mémoire, § 31, le sel pulvérulent que les cristaux à 10 HO déposent lorsqu'on les liquéfie dans leur eau de cristallisation par la chaleur, comme n'étant pas complétement déshydraté. Je fondais alors principalement mon opinion sur celle que Brandes et Firnhaber avaient émise antérieurement à ce sujet. Il est d'ailleurs impossible de constater par des expériences le véritable état de ce sel pulvérulent, car, dès qu'on cherche à l'isoler des dissolutions et qu'il se trouve en contact avec l'air atmosphérique, il s'échauffe, s'agglutine en absorbant la liqueur dont il est imbibé, et forme avec elle une masse saline compacte, dure, qui retient des quantités très-variables d'eau en combinaison. Au point de vue sous lequel je traite aujourd'hui la question, il est essentiel d'être bien fixé sur la véritable nature de ce sel pulvérulent cristallin,

et je n'hésite pas à le regarder comme parfaitement anhydre, par les raisons suivantes :

1°. Parce que l'affinité avec laquelle le sulfate de soude retient son eau de cristallisation est si faible, que déjà à la température de 15 à 20 degrés les cristaux à 10 HO la perdent en totalité par efflorescence si on les place pendant quelques jours dans une cloche où l'air est desséché artificiellement;

2°. Parce que M. Faraday a trouvé qu'en évaporant une dissolution de sulfate de soude à une température inférieure à 100 degrés, elle dépose des cristaux qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation; M. Mitscherlich, de son côté, s'est assuré que, lors même que cette évaporation est faite seulement à la température de 40 degrés, les cristaux que la dissolution dépose à mesure qu'elle se concentre, sont aussi parfaitement anhydres : ces faits, constatés par ces illustres savants, ne permettent pas de supposer que le sel pulvérulent en question, qui se forme dans une liqueur chauffée jusqu'à son point d'ébullition, puisse retenir de l'eau en combinaison ;

3°. Enfin, parce qu'en faisant bouillir pendant quelque temps dans une fiole une dissolution saturée de sulfate de soude à son point d'ébullition, elle dépose peu à peu, à mesure qu'elle se concentre, une croûte cristalline translucide composée de petits cristaux grenus qui doivent certainement être anhydres, d'après les faits constatés par M. Faraday et par M. Mitscherlich. Or, si l'on bouche la fiole après l'avoir retirée du feu et qu'on la laisse refroidir, cette croûte saline se comporte exactement comme le sel pulvérulent que déposent les cristaux à 10 HO qu'on liquéfie par la chaleur; elle se redissout en partie dans la liqueur à mesure que celle-ci se refroidit, et donne aux températures de 30 degrés, 25 degrés, 20 degrés, des dissolutions saturées qui ont absolument les mêmes richesses

que celles obtenues avec la poudre cristalline aux mêmes températures et dans les mêmes circonstances. En un mot, il y a une identité complète entre les propriétés des deux sels ; comme l'un d'eux est certainement anhydre, l'autre doit évidemment l'être aussi.

Pour déterminer la solubilité de ce sel pulvérulent cristallin anhydre aux diverses températures indiquées dans la table, § 94, j'ai opéré de la manière suivante : J'ai d'abord préparé un certain nombre de fioles en y liquéfiant par la chaleur des cristaux bien purs à 10 HO ; lorsque les dissolutions étaient bouillantes, je retirais les fioles de dessus la lampe, je les bouchais, et je les laissais refroidir dans un endroit où la température se maintenait au-dessus de 18 degrés, afin qu'il ne s'y fît pas de cristallisation de sel à 7 HO. Le lendemain, ou seulement au bout de quelques jours, je plongeais les fioles dans un bain d'eau dont la température était maintenue constante soit à 18 degrés, soit à 20 degrés, soit à 25 degrés, soit à 30 degrés, etc., et je les y agitais presque continuellement pendant au moins deux heures. Par l'agitation, le sel anhydre se répand dans la liqueur ; sa forme presque pulvérulente est très-favorable, d'une part, pour faciliter sa dissolution quand les liqueurs n'en sont pas saturées ; d'autre part, pour présenter des points nombreux d'attraction aux molécules salines dissoutes, lorsque, déjà saturées à une température inférieure, les dissolutions se trouvent dans le cas de déposer du sel pour arriver à leur nouveau point de saturation. En retirant les fioles du bain, je les débouchais, et je déterminais immédiatement la richesse des dissolutions saturées qu'elles contenaient, en en évaporant à siccité une quantité exactement pesée (de 5 à 8 grammes). Les déterminations indiquées dans la table précitée sont chacune la moyenne des résultats suffisamment concordants obtenus dans plusieurs expériences.

Il m'a été impossible de constater au juste le point maxi-

mum de solubilité du sel cristallin anhydre, c'est-à-dire de déterminer la richesse d'une dissolution qui en serait parfaitement saturée à la limite inférieure de température au-dessous de laquelle elle commence à déposer des cristaux à 7 HO. Déjà à la température de 18 degrés, dans la plupart des fioles que l'on agite pendant longtemps, le changement d'état du sel dissous se fait brusquement, les dissolutions se troublent et déposent des cristaux pulvérulents de sel à 7 HO. Il me paraît très-probable que, au point de maximum de solubilité, les dissolutions saturées de ce sel anhydre cristallin doivent avoir à peu près la même richesse que les dissolutions saturées de sel à 7 HO à la température de 26 degrés, et celles saturées à la température de 34 degrés de sel cristallisé à 10 HO.

Tant que la température se maintient au-dessus de 18 degrés, le sel cristallin anhydre paraît n'avoir aucune tendance à s'hydrater au contact de la dissolution renfermée dans les fioles bouchées; mais il n'en est plus de même aux températures inférieures, lorsqu'il se trouve en contact avec des cristaux à 7 HO. Cependant, même alors, il ne s'hydrate que très-lentement; il forme d'abord une croûte opaque au fond des fioles sous la couche des cristaux à 7 HO, et ce n'est souvent qu'au bout de six à huit mois et plus que cette croûte opaque se trouve transformée totalement en cristaux limpides à 7 HO. Lorsque, même au bout de plusieurs semaines, on plonge une de ces fioles dans un bain d'eau chauffée à 25 ou 26 degrés, en l'y agitant, le sel à 7 HO se dissout totalement; en même temps, la croûte opaque se désagrége complétement, et le sel anhydre reprend sa forme pulvérulente cristalline avec toutes ses propriétés.

La table suivante (1) présente les résultats de l'expérience.

---

(1) Les déterminations marquées d'un astérisque ayant été faites par M. Gay-Lussac, je n'ai pas besoin de dire qu'elles sont exactes.

TEMPÉRATURES.	NOMBRE DE PARTIES de sel anhydre que 100 parties d'eau tiennent en dissolution.
103°,17	42,65*
84,42	42,96*
70,61	44,35*
59,79	45,42*
50,40	46,82*
45,04	47,81*
40,15	48,78*
36,00	49,27
34,00	49,53
33,00	49,71
30,00	50,37
26,00	51,31
25,00	51,53
20,00	52,76
1 800	53,25

On voit à l'inspection de cette table, contrairement à ce qui a ordinairement lieu, que la solubilité du sulfate de soude anhydre cristallisé va constamment en augmentant à mesure que la température diminue depuis 103°,17, point d'ébullition de la dissolution saturée, jusqu'à 18 dégrés, température au-dessous de laquelle le sel dissous change de constitution moléculaire.

II. — *Sulfate de soude sous la constitution moléculaire de sel cristallisé à* 10 HO.

§ 95. Lorsqu'on fait cristalliser une dissolution de sulfate de soude, soit par refroidissement, soit par évaporation spontanée, au libre contact de l'air atmosphérique aux températures ordinaires, elle dépose toujours des cristaux qui contiennent 10 équivalents d'eau de cristallisation. Ce sel se trouve dans le commerce en petits prismes ou petites aiguilles sous le nom de *sulfate de soude cris-*

tallisé ordinaire ou *sel de Glauber*. Ce n'est qu'après l'avoir fait recristalliser plusieurs fois pour l'avoir en beaux cristaux bien purs, que j'en ai déterminé la solubilité.

D'après les déterminations faites par M. Gay-Lussac, la solubilité du sulfate de soude va en augmentant avec la température, depuis 0 degré jusqu'à environ 33 degrés; puis en diminuant à mesure que la température continue à s'élever jusqu'au point d'ébullition. M. Gay-Lussac a fixé le point maximum de solubilité à la température de 32°,73, à laquelle, selon ses expériences, la dissolution saturée contient 50,65 parties de sel anhydre sur 100 parties d'eau : tandis que déjà à la température de 33°,88 elle ne contient plus que 50,04 parties de sel anhydre sur 100 parties d'eau.

Les déterminations que j'ai faites à diverses températures comprises entre 0 et 33 degrés, concordent parfaitement avec la courbe de solubilité tracée d'après les déterminations faites par cet illustre chimiste, mais j'ai trouvé que la solubilité du sel cristallisé à 10 HO augmente encore beaucoup entre 33 et 34 degrés; si bien que, à cette dernière température, la dissolution qui en est saturée contient jusqu'à 55 parties de sel anhydre sur 100 parties d'eau.

Pour déterminer la solubilité du sel cristallisé à 10 HO aux températures comprises entre 0 degré et 25 degrés, j'ajoutais à environ 60 grammes de ce sel des quantités d'eau, réglées de façon que la dissolution, parvenue au point de saturation, fût encore en contact avec un excès très-notable de cristaux non dissous. Comme la solubilité augmente beaucoup aux températures supérieures à 30 degrés, j'ajoutais alors aux cristaux, non de l'eau pure, mais environ 25, 20, 15, ou seulement 10 grammes d'une dissolution des mêmes cristaux déjà saturée à la température d'au moins 25 degrés, afin que les liqueurs, arrivées à leur ·nt de saturation aux températures de 30, 33, 34 degrés

et au-dessus, fussent également encore en contact avec un assez grand excès de cristaux non dissous.

J'opérais du reste comme dans toutes mes déterminations de solubilité, en plongeant les fioles dans un bain d'eau ayant la température voulue et les y agitant fréquemment pendant au moins deux heures.

Voici au reste ce qui arrive : A la température de 34 degrés, les cristaux à 10 HO commencent à se liquéfier dans leur eau de cristallisation. Tant que la dissolution saturée se trouve en contact avec un excès très-notable de ces cristaux encore intacts, elle conserve la richesse que je viens d'indiquer; mais, peu à peu et très-lentement, ceux-ci éprouvent la fusion aqueuse, et la partie que l'eau de cristallisation ne peut retenir en solution se dépose à l'état de sel anhydre. Lorsque tous les cristaux à 10 HO ont disparu, le sel anhydre qu'ils ont déposé réagit à son tour sur la dissolution, car celle-ci dépose alors des molécules salines anhydres jusqu'à ce qu'elle soit amenée à l'état de dissolution saturée de sel anhydre cristallin. Essayée à différentes époques de cette transformation, on trouve qu'elle va en s'appauvrissant peu à peu, et à la fin elle ne contient plus que 49,53 parties de sel anhydre sur 100 parties d'eau, richesse d'une dissolution saturée à 44 degrés de sel anhydre cristallisé, comme l'indique la table, § 94. Cela n'a lieu souvent qu'après six à huit heures d'exposition à une température constante de 34 degrés, selon la quantité de cristaux à 10 HO en excès, et vu la lenteur avec laquelle ces cristaux se liquéfient dans leur eau de cristallisation à cette température.

En opérant de même avec du sel à 10 HO pour en déterminer la solubilité aux températures de 36, 38, 40 degrés, les dissolutions saturées que l'on obtient contiennent d'abord aussi de 55 à 56 parties de sel anhydre sur 100 parties d'eau, tant qu'elles sont en contact avec un excès notable de cristaux à 10 HO encore intacts; mais comme ces der-

niers se liquéfient d'autant plus promptement dans leur eau de cristallisation que la température est plus élevée, il se trouve que bientôt cette richesse diminue et que, déjà au bout de deux heures d'exposition à la température de 40 degrés forts, et en l'agitant fréquemment, la dissolution saturée ne contient plus que la quantité de sel anhydre trouvée, par M. Gay-Lussac, à la température de 40°,15, c'est-à-dire 48,78 parties sur 100 parties d'eau.

J'ai réuni dans la table suivante mes déterminations de la solubilité du sulfate de soude sous la constitution moléculaire de sel cristallisé à 10HO, à diverses températures comprises entre 0 degré et 34 degrés, température à laquelle les cristaux à 10HO ne peuvent plus subsister et se transforment en sel d'une constitution moléculaire et d'une solubilité différentes. J'ai placé en regard les déterminations de solubilité faites par M. Gay-Lussac dans les mêmes limites de température.

D'APRÈS MES DÉTERMINATIONS la dissolution saturée de sel cristallisé à 10 HO contient sur 100 parties d'eau :			D'APRÈS M. GAY-LUSSAC la dissolution saturée de sulfate de soude contient sur 100 parties d'eau :		
Températures	Sel anhydre.	Sel cristallisé à 10 HO.	Températures	Sel anhydre.	Sel cristallisé à 10 HO.
0°	5,02	12,16	0,00°	5,02	12,16
10	9,00	23,04	11,67	10,12	26,33
15	13,20	35,96	13,30	11,74	31,29
18	16,80	48,41	17,91	16,73	48,15
20	19,40	58,35	25,05	28,11	99,08
25	28,00	98,48	28,76	37,35	160,92
26	30,00	109,81	30,75	43,05	215,02
30	40,00	184,09	31,84	47,37	269,07
33	50,76	323,13	32,73	50,65	321,16
34	55,00	412,22	33,88	50,04	310,50

M. Gay-Lussac n'a évidemment pas employé le sulfate

de soude à l'état cristallisé pour faire ses déterminations de solubilité, car cet habile expérimentateur aurait bien certainement observé l'augmentation de solubilité entre les températures de 33 et 34 degrés et les particularités que ce sel présente à cette dernière température, tandis qu'il n'en fait aucune mention dans son Mémoire, qui est inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XI, p. 296. Afin d'éclairer ce point, j'ai dû naturellement rechercher ce qui se passe quand on emploie du sulfate de soude anhydre au lieu de sel cristallisé.

Lorsqu'on déshydrate complétement des cristaux de sulfate de soude à une chaleur de 100 à 150 degrés, et qu'on pulvérise ensuite le sel anhydre amorphe, si l'on en met environ 30 à 36 grammes dans une petite fiole et que l'on verse dessus 40 à 50 grammes d'eau, la poudre saline en absorbe immédiatement une certaine quantité, elle s'hydrate partiellement et s'agglutine en s'échauffant un peu. Si, soit immédiatement, soit seulement au bout de quelques heures, on plonge la fiole dans un bain d'eau dont la température est maintenue constante à 0, 10, 15, 20, 25, 30, même 32 degrés, en l'y agitant fréquemment, on voit que le gâteau de sel reste dur, agglutiné; il diminue plus ou moins de volume, il s'y creuse des cavernes par l'effet de sa dissolution dans l'eau, mais il ne se désagrége pas, et les dissolutions saturées que l'on obtient ont absolument la même richesse que celles faites aux mêmes températures avec des cristaux à 10HO. Mais si l'on plonge la fiole dans un bain d'eau à la température de 34 degrés, le gâteau de sel se désagrége complétement en peu de temps par l'agitation; la partie qui ne se dissout pas reprend l'état pulvérulent, et la dissolution saturée ne m'a jamais présenté une richesse supérieure à celle d'une dissolution saturée à 34 degrés de sel anhydre cristallin, comme elle est indiquée à la table, § 94; c'est-à-dire environ 49,53 parties de sel anhydre sur 100 parties d'eau,

et non 55 parties, comme lorsque j'ai opéré avec des cristaux à 10 HO.

Ce sulfate de soude, préalablement déshydraté par la chaleur, que l'on traite ensuite par l'eau pour en opérer la dissolution, commence donc par s'hydrater en s'agglutinant et formant une masse amorphe, dure, qui se comporte exactement comme les cristaux à 10 HO si la température ne dépasse pas sensiblement 32 degrés. A la température de 33 à 34 degrés, cette masse saline amorphe se désagrége promptement en perdant toute l'eau qu'elle avait absorbée en se formant ; le sel reprend l'état pulvérulent et se comporte alors comme le sel anhydre cristallin, § 94. Les cristaux à 10 HO, au contraire, ne se désorganisent et ne perdent leur eau qu'extrêmement lentement à cette même température de 34 degrés.

D'après ces faits, il me paraît certain que M. Gay-Lussac s'est servi de sulfate de soude préalablement déshydraté pour faire ses déterminations de solubilité. En opérant ainsi, il lui a été impossible de constater autre chose qu'une diminution de solubilité entre la température de 32°,73 et celle de 33°,88.

§ 96. Nous pouvons à présent nous expliquer facilement pourquoi la solubilité du sulfate de soude présente cette curieuse anomalie d'aller d'abord en augmentant avec la température jusqu'à un certain point maximum, puis en diminuant à mesure que la température continue à monter. Tant que le sulfate de soude se trouve sous la constitution moléculaire de sel cristallisé à 10 HO, sa solubilité va en augmentant avec la température depuis 0 degré jusqu'à 34 degrés. Aux températures supérieures à 34 degrés, ce sel à 10 HO ne peut plus subsister, il se transforme alors en sel anhydre cristallin qui en diffère par sa constitution moléculaire et sa solubilité. La solubilité de ce sel anhydre suit une marche inverse à celle du sel à 10 HO ; elle va en

diminuant à mesure que la température s'élève, ou, ce qui revient au même, elle va en augmentant à mesure que la température diminue à partir de 103°,17, point d'ébullition de la dissolution saturée, non-seulement jusqu'à 34 degrés, mais jusqu'à 18 à 17 degrés environ, température à laquelle le sel dissous éprouve une nouvelle modification dans sa constitution moléculaire et commence à former des cristaux à 7 HO.

Quand une dissolution saturée de sulfate de soude à son point d'ébullition se refroidit dans une capsule, au libre contact de l'air atmosphérique, voici ce qui arrive : Elle ne dépose pas de cristaux de sel anhydre, puisque la solubilité de ce sel augmente à mesure que la température baisse ; à des températures supérieures à 34 degrés, elle ne dépose pas non plus de cristaux à 10 HO, puisqu'à ces températures, le sel, sous cette constitution moléculaire, ne peut pas subsister, et en conséquence pas se former. Lorsque la température de la dissolution est descendue au-dessous de cette limite supérieure de 34 degrés de chaleur à laquelle les cristaux à 10 HO commencent à se liquéfier dans leur eau de cristallisation, et qu'elle est tombée à environ 32 degrés, alors l'air, agissant sur les molécules salines dissoutes par un simple effet de contact, comme le ferait un petit cristal de sel à 10 HO que l'on introduirait dans la dissolution, y détermine la formation de cristaux à 10 HO (premier Mémoire, § 22). Il me semble presque superflu de répéter que, lorsqu'on fait refroidir cette dissolution dans un vase clos où l'on met obstacle à cette action mystérieuse de contact que l'air atmosphérique exerce sur les molécules salines dissoutes, celles-ci n'éprouvent un changement dans leur constitution que lorsque la température est tombée beaucoup au-dessous de 32 degrés ; et alors ce ne sont pas des cristaux à 10 HO que les dissolutions déposent, mais du sel cristallisé à 7 HO dont nous allons à présent examiner la solubilité.

III. — *Sulfate de soude sous la constitution moléculaire de sel cristallisé à* 7HO.

§ 97. D'après ce qui précède, ce sel ne prend naissance que dans des dissolutions concentrées qu'on laisse refroidir dans des vases clos afin de les préserver du contact de l'air atmosphérique. Il est beaucoup plus soluble que le sel cristallisé à 10 HO aux températures comprises entre 0 degré et 20 degrés, ainsi que je l'ai déjà constaté dans mon premier Mémoire. Je n'ai pu alors déterminer sa solubilité et voir comment il se comporte à des températures supérieures à 20 degrés, puisque de la manière dont j'opérais déjà à cette dernière température, les cristaux à 7HO se redissolvaient à peu près totalement dans la liqueur où ils s'étaient formés à des températures inférieures. Il fallait donc trouver moyen d'avoir plus de cristaux en présence d'une moindre quantité d'eau mère; voici comment je m'y suis pris : J'ai préparé dans un ballon une dissolution saturée de sulfate de soude à son point d'ébullition, et je l'ai versée bouillante dans des fioles dont je remplissais entièrement les panses et que je bouchais tout de suite, avant de les laisser refroidir. Je les exposai ensuite à une température basse, voisine de 0 degré, à laquelle les dissolutions déposaient au fond de chaque fiole un gros mamelon de cristaux à 7 HO. Le lendemain je retirais, au moyen d'une pipette, la moitié, les trois quarts ou plus de l'eau mère contenue dans chaque fiole après l'avoir débouchée, et je la rebouchais immédiatement afin que l'air ambiant n'eût pas le temps de s'y introduire et d'y déterminer la cristallisation de sel à 10 HO. Avant de plonger la pipette dans la fiole, j'avais soin d'y passer d'abord de l'eau bouillante pour la rendre adynamique (1). Au moyen des fioles pré-

(1) Dans mon troisième Mémoire, j'ai appelé *corps dynamiques* ceux qui, que l'air atmosphérique, les baguettes de verre, etc, ont dans leur état

parées comme je viens de le dire, j'ai pu constater que la solubilité du sel à 7HO va en augmentant avec la température, non-seulement depuis 0 degré jusqu'à 20 degrés, mais jusqu'à la température de 26 à 27 degrés. A cette dernière température, la solubilité atteint un point maximum auquel la dissolution saturée contient jusqu'à 56 parties de sel anhydre sur 100 parties d'eau, exactement comme la dissolution saturée de sel à 10 HO à la température de 34 à 36 degrés. Il se produit alors le même phénomène que j'ai déjà signalé, § 95. A la température de 27 degrés, les cristaux à 7HO qui ne peuvent se dissoudre, commencent à se liquéfier dans leur eau de cristallisation; leur constitution moléculaire change, et ils déposent des croûtes cristallines de sel anhydre. Cette transformation se fait très-lentement à la température de 27 degrés, plus vite à celles de 28, 30 ou 32 degrés; et lorsque tout le sel à 7HO non dissous s'est ainsi transformé en sel anhydre, les dissolutions saturées, qui avaient d'abord la richesse indiquée plus haut, déposent peu à peu du sel anhydre jusqu'à ce qu'elles n'aient plus que la richesse de dissolutions saturées de sel anhydre cristallin aux mêmes températures, § 94.

J'ai réuni, dans la table suivante, mes déterminations de la solubilité du sulfate de soude sous la constitution moléculaire de sel à 7 HO à diverses températures comprises entre 0 degré et 26 degrés, température limite au-dessus de laquelle les cristaux à 7HO se transforment en sel anhydre qui possède une constitution moléculaire et une solubilité différentes.

---

ordinaire la propriété de déterminer, par un simple effet de contact, la cristallisation du sel à 10 HO dans les dissolutions de sulfate de soude dites *sursaturées;* et je les nommais *corps adynamiques* lorsque, par une cause quelconque, ils avaient perdu cette propriété.

TEMPÉRATURES.	100 PARTIES D'EAU TIENNENT EN DISSOLUTION A L'ETAT DE SATURATION :	
	Sel anhydre.	Sel cristallisé à 7 HO.
0°	19,62	44,84
10	30,49	78,90
15	37,43	105,79
18	41,63	124,59
20	44,73	140,01
25	52,94	188,46
26	54,97	202,61

IV. — ***Résultats comparatifs des solubilités respectives du sulfate de soude anhydre, du sulfate de soude à* 10 *atomes d'eau, et du sulfate de soude à 7 atomes.***

§ 98. Afin que l'on puisse plus facilement saisir et se rendre compte de l'ensemble des faits que j'ai constatés et relatés dans ce Mémoire, j'ai réuni dans la table synoptique ci-contre les solubilités que possède le sulfate de soude sous ses trois constitutions moléculaires différentes, et j'ai placé en regard les déterminations faites par M. Gay-Lussac. On remarquera qu'au lieu d'un seul point maximum de solubilité, le sulfate de soude en possède réellement trois : l'un à environ 34 degrés, lorsqu'il se trouve sous la constitution moléculaire de sel cristallisé à 10HO; l'autre à environ 26 à 27 degrés, lorsqu'il se trouve sous la constitution moléculaire de sel cristallisé à 7HO; le troisième à environ 17 à 18 degrés, lorsqu'il se trouve sous la constitution moléculaire de sel cristallisé anhydre, et qu'à ces trois points maxima de solubilité, les dissolutions saturées possèdent à peu près la même richesse.

Pour éviter toute méprise et expliquer clairement ce qui concerne les solubilités différentes que possèdent les trois espèces de sulfate de soude à de mêmes températures, je

crois devoir rappeler ici les faits suivants : on ne peut pas déterminer la solubilité du sulfate de soude cristallisé à 7HO, ni celle du sulfate de soude cristallisé anhydre, en dissolvant jusqu'à saturation des cristaux de ces sels dans l'eau distillée à diverses températures, comme on le fait en opérant avec le sulfate de soude ordinaire cristallisé avec 10HO. Les cristaux à 7HO et les cristaux anhydres ne se forment que dans des circonstances particulières que j'ai décrites dans mon premier Mémoire et dans celui-ci; ces cristaux ne conservent les propriétés inhérentes à leur constitution moléculaire qu'autant qu'on les laisse en contact avec les liqueurs où ils ont pris naissance dans des vases bouchés, à l'abri du contact de l'air extérieur ou d'autres corps dynamiques. Dès que l'on débouche les fioles où se trouvent les cristaux à 7HO, ou les cristaux anhydres, et qu'on cherche à les faire sortir de leur eau mère, ils deviennent, par l'effet du contact de l'air, immédiatement opaques, s'échauffent, s'agglutinent et prennent la constitution moléculaire du sel cristallisé à 10HO, *ainsi que sa solubilité.* D'après cela, nous sommes obligés, pour étudier leurs propriétés, et notamment pour déterminer la solubilité qui leur est propre, de les laisser dans les vases clos en contact avec leur eau mère. Celle-ci dépose du sel ou en redissout jusqu'à saturation, selon les différentes températures auxquelles on l'expose. Lorsqu'à une température donnée, à laquelle on veut déterminer la solubilité, l'eau mère est arrivée au point de saturation par une agitation suffisamment prolongée avec l'excès de sel, soit à 7HO, soit anhydre non dissous, on débouche la fiole, on en sort lestement une certaine quantité d'eau mère dont on détermine la richesse par les procédés décrits.

Solubilité du sulfate de soude déterminée par M. Gay-Lussac			Solubilité du sulfate de soude, sous chacune de ses trois constitutions moléculaires différentes.								
TEMPÉRATURES	100 parties d'eau tiennent en dissolution à l'état de saturation :		TEMPÉRATURES.	SEL ANHYDRE CRISTALLISÉ. 100 parties d'eau tiennent en dissolution à l'état de saturation :		SEL CRISTALLISÉ A 10 HO. 100 parties d'eau tiennent en dissolution à l'état de saturation,		SEL CRISTALLISÉ A 7 HO. 100 parties d'eau tiennent en dissolution à l'état de saturation :			
	Sel anhydre.	Sel cristallisé à 10 HO.		Sel anhydre.	Sel cristallisé à 10 HO.	Sel anhydre.	Sel cristallisé à 10 HO.	Sel anhydre.	Sel cristallisé à 7 HO.	Sel cristallisé à 10 HO.
	A.	B.		C	D.	E.	F.	G.	H.	I.
0,00°	5,02	12,16	0,00°	"	"	5,02	12,16	19,62	44,84	59,23
11,67	10,12	26,33	10,00	"	"	9,00	23,04	30,49	78,90	112,73
13,30	11,74	31,29	15,00	"	"	13,20	35,96	37,43	105,79	161,57
17,91	16,73	48,15	18,00	53,25	371,97	16,80	48,41	41,63	124,59	200,00
25,05	28,11	99,08	20,00	52,76	361,51	19,40	58,35	44,73	140,01	234,40
28,76	37,35	160,92	25,00	51,53	337,16	28,00	98,48	52,94	188,46	365,28
30,75	43,05	215,02	26,00	51,31	333,06	30,00	109,81	54,97	202,61	411,45
31,84	47,37	269,07	30,00	50,37	316,19	40,00	184,09	"	"	"
32,73	50,65	321,16	33,00	49,71	305,06	50,76	323,13	"	"	"
33,88	50,04	310,50	34,00	49,53	302,07	55,00	412,22	"	"	"
40,15	48,78	290,00	40,15	48,78	290,00	"	"	"	"	"
45,04	47,81	275,34	45,04	47,81	275,34	"	"	"	"	"
50,40	46,82	261,36	50,40	46,82	261,36	"	"	"	"	"
59,79	45,42	242,89	59,79	45,42	242,89	"	"	"	"	"
70,61	44,35	229,87	70,61	44,35	229,87	"	"	"	"	"
84,42	42,96	213,98	84,42	42,96	213,98	"	"	"	"	"
103,17	42,65	210,67	103,17	42,65	210,67	"	"	"	"	

Les richesses des dissolutions saturées aux diverses températures ont toutes été dosées à l'état de sel anhydre, comme elles sont relatées dans les colonnes A, C, E et G de la table. Dans les colonnes B, D, F, H et I, ces richesses sont exprimées en quantités de sel à 7HO ou à 10HO ; les chiffres qui y sont portés ont été obtenus par le calcul, d'après les quantités de sel anhydre trouvées par l'expérience. Je n'ai ajouté ces colonnes que pour servir de termes de comparaison.

V. — *Le sulfate de soude dissous dans l'eau à des températures quelconques est anhydre. Il n'y a pas de solution sursaturée.*

§ 99. Dans son Mémoire sur la dissolubilité des sels dans l'eau, que j'ai cité plus haut, M. Gay-Lussac, après avoir relaté la solubilité du sulfate de soude, ajoute : « On voit » par ces résultats que la solubilité du sulfate de soude suit » une marche très-singulière. Après avoir augmenté rapi» dement jusqu'à la température d'environ 33 degrés, où » elle est à son maximum, elle va en diminuant jusqu'à » 103°,17, et à ce terme elle est à peu près la même que » celle qui correspond à 30°,5. Le sulfate de soude offre le » second exemple d'un corps dont la solubilité décroît » lorsque la température augmente, à partir d'un certain » terme, car M. Dalton a déjà reconnu à la chaux la même » propriété. On a tracé dans la planche la ligne de solubi» lité du sulfate anhydre ; elle est formée par deux bran» ches convexes vers l'axe des abscisses, ayant un point de » rebroussement correspondant à peu près à la tempéra» ture de 33 degrés. On n'a pu représenter qu'une petite » ligne de solubilité du sulfate cristallisé, à cause de l'éten» due des ordonnées : *cette ligne ne pourrait d'ailleurs servir* » *au delà de 50 degrés, parce que le sulfate de soude ne* » *retient plus alors une quantité d'eau aussi considérable* » *que dans les températures basses.* »

La dernière phrase, que j'ai soulignée, semblerait indiquer que ce savant chimiste pensait que le sulfate de soude reste combiné à son eau de cristallisation lorsqu'il se dissout dans l'eau à des températures inférieures à 50 degrés, et qu'à ces températures, la molécule saline $NaO,SO^3 + 10HO$ n'éprouve aucun changement dans sa constitution, soit en passant de l'état solide à l'état liquide en se dissolvant, soit en passant de l'état liquide à l'état solide en cristallisant. Aussi M. Gay-Lussac n'a-t-il pu attribuer d'autre cause à l'état de sursaturation que présentent les dissolutions dans quelques circonstances, que l'inertie des molécules, c'est-à-dire une résistance passive très-faible qu'elles opposeraient à leur changement d'état ou leur passage de l'état liquide à l'état solide; dans ces cas de sursaturation, il n'admettait point que les molécules salines pussent être retenues en dissolution par une force chimique dépendante de l'affinité du sel pour le dissolvant.

Nous avons vu plus haut que, déjà à la température de 34 degrés, les cristaux à 10HO perdent toute leur eau et se dissolvent à l'état de sel anhydre; mais, chose très-remarquable, il paraît, d'après les expériences que je vais rapporter, que, même à des températures inférieures à 34 degrés, cela a également lieu.

Deux fioles, dans chacune desquelle j'ai mis 45 grammes de petits cristaux à 10HO, ni humides, ni effleuris, et 50 grammes d'eau, furent bouchées et plongées dans un bain d'eau dont la température a été maintenue entre 29 et 30 degrés. Par l'agitation, tout le sel s'est dissous dans les deux fioles au bout d'une demi-heure; je les ai alors laissées encore, pendant une heure, dans le bain à 29-30 degrés, en les agitant de temps en temps, puis elles se sont refroidies tranquillement dans le laboratoire où le thermomètre marquait 19 degrés. Dans l'une des fioles, il s'est fait une crislisation de sel à 10HO; dans l'autre fiole, la dissolution rien déposé. Le soir, j'ai placé cette dernière fiole dans

une pièce non chauffée, où la température était à + 1 degré seulement, et la dissolution n'avait encore rien déposé le lendemain matin. J'ai alors placé la fiole devant une fenêtre, à l'air extérieur, dont la température était à — 4 degrés ; au bout de deux heures, il y avait au fond de la fiole une belle cristallisation, peu abondante, de sel à 7HO.

Dans la première fiole, les parois intérieures du verre n'avaient probablement pas perdu totalement leur propriété dynamique à la température de 29 à 30 degrés, et par une action de contact elles ont déterminé la cristallisation du sel à 10HO pendant le refroidissement de la dissolution. Dans la seconde fiole, au contraire, tout s'est passé comme si la dissolution avait été chauffée jusqu'à l'ébullition : c'est-à-dire qu'elle n'a pas déposé de cristaux à 10 HO, mais des cristaux à 7 HO lorsqu'elle a été exposée à une température suffisamment basse. J'ai rapporté dans mon premier Mémoire, § 30, une série d'expériences dans lesquelles des dissolutions de cristaux à 10 HO, faites à la température de 26 degrés et même à celles de 15 à 18 degrés, se sont aussi comportées dans les vases clos comme si elles avaient été faites à des températures élevées. Il paraît donc que, quoique les cristaux à 10 HO ne se liquéfiassent dans leur eau de cristallisation qu'à la température de 34 degrés, dès que ces cristaux se dissolvent dans l'eau, même aux températures ordinaires de l'atmosphère, les molécules salines abandonnent ou perdent toute leur eau de cristallisation, et se trouvent à l'état de sel anhydre dans le dissolvant.

Il me reste à présent un second point à éclaircir. Nous avons vu, § 94, 1° qu'une dissolution saturée bouillante qui se refroidit, à l'abri du contact de l'air, sur un excès de sel anhydre, commence à déposer des cristaux à 7 HO dès que sa température est descendue à environ 18 à 17 degrés. Cette dissolution, en se refroidissant sur un excès de sel anhydre, en redissout à mesure que sa température

baisse, de façon que, même en ne l'agitant pas, la couche liquide qui se trouve en contact avec le sel anhydre et qui en dissout jusqu'à saturation, doit posséder une richesse de 54 à 55 parties de sel anhydre sur 100 parties d'eau à la température de 17 à 18 degrés lorsqu'elle commence à déposer des cristaux à 7 HO.

J'ai trouvé (premier Mémoire, §§ 1 et 2), 2° qu'une dissolution de deux parties de cristaux à 10 HO dans une partie d'eau, faite à la chaleur de l'ébullition dans un tube scellé, ne commençait à déposer des cristaux à 7 HO que lorsque sa température était descendue à environ 7 à 8 degrés; or cette seconde dissolution ne possède qu'une richesse de 41,63 parties de sel anhydre sur 100 parties d'eau;

3°. Qu'une dissolution, faite dans les mêmes circonstances, avec parties égales de cristaux à 10 HO et d'eau, ne dépose du sel à 7 HO que lorsque sa température est tombée à environ 0 degré; or cette troisième dissolution ne possède qu'une richesse de 28,28 parties de sel anhydre sur 100 parties d'eau.

Il résulte de ce qui précède, que les dissolutions de sel anhydre ne déposent pas toujours le sel à 7 HO à la même température, mais à des températures très-différentes et d'autant plus basses qu'il y a moins de molécules salines en dissolution. Ce fait m'avait porté à regarder, dans mon premier Mémoire, ces dissolutions comme contenant déjà le sel à 7 HO tout formé, même avant qu'elles commençassent à le déposer; mais cette opinion était évidemment erronée, car elles ne commencent nullement à déposer des cristaux à 7 HO dès que leur température tombe au-dessous de celle à laquelle elles seraient saturées de ce sel s'il s'y trouvait tout formé. Ainsi, la première dissolution représente par sa richesse une dissolution saturée de sel à 7 HO à la température d'environ 26 degrés, et pourtant elle ne commence à déposer des cristaux de ce sel que lorsque sa température est tombée à environ 17 à 18 de-

grés; la seconde dissolution représente par sa richesse une dissolution saturée de sel à 7 HO à la température de 18 degrés, et elle ne commence à déposer des cristaux à 7 HO que lorsque sa température est tombée à environ 8 degrés; la troisième dissolution, qui, par sa richesse, représente une dissolution saturée de sel à 7 HO, ne commence à déposer des cristaux de ce sel que lorsqu'elle est refroidie à environ 0 degré. D'ailleurs, comme les faits rapportés § 94 prouvent jusqu'à l'évidence que dans la première dissolution le sel se trouve réellement à l'état anhydre jusqu'au moment où elle commence à déposer des cristaux à 7 HO, il n'y a aucune raison pour admettre que les choses se passent différemment dans la seconde et dans la troisième dissolution, qui sont moins riches en sel.

Il y a plus : lorsque la seconde dissolution, par exemple, a déposé des cristaux à 7 HO à la température de 7 à 8 degrés, tant qu'elle se trouve en contact avec ces cristaux, elle possède des points ou termes fixes de saturation limités par la température; c'est-à-dire qu'elle dépose encore du sel à 7 HO lorsque sa température baisse et qu'elle en redissout jusqu'à saturation lorsque sa température s'élève; mais si cette élévation de température va jusqu'à 22 ou 24 degrés, de façon que le sel à 7 HO puisse se redissoudre *totalement*, dès que cela a eu lieu, la dissolution ne déposera pas de nouveau des cristaux de ce sel lorsque sa température retombera un peu au-dessous de 18 degrés, mais seulement lorsqu'elle sera descendue à 8 ou 7 degrés, tout comme si elle n'en avait jamais déposé auparavant. Je conclus de là que, de même que le sel à 10 HO, le sel à 7 HO en se dissolvant, à quelque température que ce soit, abandonne aussi toute son eau de cristallisation. Sous quel état ces sels se trouvent-ils dans le dissolvant? On ne peut émettre que des hypothèses à ce sujet; aussi pensé-je que, sans chercher à définir cet état, le mieux serait de dire qu'ils prennent en se dissolvant une constitution moléculaire in-

déterminée que l'on pourrait appeler constitution moléculaire du sulfate de soude en dissolution, et qui diffère des constitutions moléculaires qu'il possède comme sel cristallisé à 10 HO, comme sel cristallisé à 7 HO et comme sel cristallisé anhydre. Je n'émets cette opinion sur l'acte de la dissolution qu'avec une extrême réserve, espérant que des chimistes plus habiles que moi, en s'occupant de l'étude de ces phénomènes, finiront par en démontrer la réalité. Déjà M. Dubrunfaut a émis une opinion analogue à la mienne dans deux Notes, l'une sur le sucre de lait, l'autre sur le glucose, présentées à l'Académie des Sciences dans les séances du 4 février et du 21 avril de cette année.

Dans toutes les dissolutions, quelque riches qu'elles soient, qui ne sont pas en contact avec un excès de cristaux à 10 HO ou à 7 HO, les molécules salines dissoutes restent à l'état de sel anhydre, malgré les variations de la température, si elles sont préservées de cette action mystérieuse de contact que l'air atmosphérique et d'autres corps ont la propriété d'exercer sur elles en déterminant la formation de cristaux à 10 HO, et si leur température ne tombe pas à un degré suffisamment bas pour déterminer la formation spontanée de cristaux à 7 HO.

Lorsque la cristallisation de l'un ou de l'autre de ces sels se fait, les molécules salines dissoutes ne passent pas simplement de l'état liquide à l'état solide, mais elles subissent une modification dans leur constitution moléculaire en vertu de laquelle elles acquièrent de nouvelles propriétés chimiques, notamment une solubilité différente.

Il me semble presque superflu de faire remarquer que les dissolutions de sulfate de soude appelées jusqu'à présent *dissolutions sursaturées* ne le sont pas en réalité; car le sel qu'elles contiennent n'est pas le sel ordinaire à 10 HO, mais un sel qui possède une solubilité beaucoup plus grande aux températures ordinaires de l'atmosphère, et qui est retenu par le dissolvant, non en vertu d'une faible force

passive d'inertie, mais en vertu d'une véritable affinité chimique.

§ 100. Dans mon premier Mémoire, § 3, j'ai dit que les dissolutions concentrées de sulfate de soude, préparées à la température de 100 degrés dans des tubes de verre scellés à la lampe, conservent l'état de sursaturation, c'est-à-dire qu'elles ne déposent pas de cristaux à 10 HO, tant qu'on ne les expose pas à une température suffisamment basse pour geler le dissolvant; et j'ai cité un cas où, même à cette basse température, il n'y a pas eu cristallisation de sel à 10 HO. Dans ces derniers temps j'ai de nouveau observé le même fait. Ayant préparé un certain nombre de fioles comme j'ai dit, § 97 de ce Mémoire, en y laissant refroidir des dissolutions saturées bouillantes de sulfate de soude, il s'était fait dans chacune d'elles une belle cristallisation de sel à 7 HO à la température de + 2 degrés. Désirant augmenter la quantité de ces cristaux, j'ai placé, le soir, deux de ces fioles devant une fenêtre à l'air extérieur dont la température était à — 3 degrés. Pendant la nuit, l'intensité du froid avait beaucoup augmenté, le lendemain matin le thermomètre marquait — 15 degrés et le contenu des deux fioles ne présentait qu'une masse blanche, opaque, gelée. Je rentrai les fioles, sans les déboucher, dans le laboratoire, où l'air ambiant avait une température de + 18 degrés, et je vis que, au bout de quelques heures, ces masses glacées s'étaient liquéfiées en laissant au fond des deux fioles de belles cristallisations limpides de sel à 7 HO. Je pense qu'à ces basses températures, les parois intérieures des tubes et des fioles reprennent ordinairement la propriété dynamique dont la chaleur les avait privées, et qu'elles déterminent alors, par une action de contact, la formation des cristaux à 10 HO; mais que, dans les cas exceptionnels que je viens de citer, cet effet du froid sur les parois ne s'était pas encore produit. Il paraît donc que le sulfate de soude en dissolution n'a aucune tendance à prendre spontanément la

constitution moléculaire de sel à 10 HO, même aux plus basses températures. Cela semble très-surprenant au premier abord, si l'on songe que ce n'est que sous cet état que nous l'obtenons ordinairement; mais il ne faut pas perdre de vue que, dans les circonstances où nous opérons habituellement, les dissolutions se trouvent toujours en contact avec l'air atmosphérique et d'autres corps ou parois de vases qui possèdent la propriété dynamique dont j'ai parlé.

NOTE SUR L'ALDÉHYDE ET SUR LE CHLORURE D'ACÉTYLE;

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

On admet généralement que le chloral est un produit de substitution de l'aldéhyde. En effet, si l'on suppose que 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés dans l'aldéhyde par 3 équivalents de chlore, on obtient de l'aldéhyde trichlorée $C^4 H Cl^3 O^2$. Cette formule est précisément celle du chloral.

J'ai voulu m'assurer, par des expériences directes, si en effet il se forme du chloral lorsque l'aldéhyde est soumise à l'action du chlore.

De l'aldéhyde parfaitement anhydre, et contenue dans un tube, a été introduite dans un grand ballon rempli de chlore sec. La réaction a commencé immédiatement; l'aldéhyde est entrée en ébullition, et au bout de quelques heures le ballon était décoloré. Le produit ayant été soumis à la distillation, l'ébullition a commencé vers 50 degrés, et le thermomètre a monté, à mesure que le liquide distillait, jusque vers 200 degrés.

Il a été facile de reconnaître la présence du chlorure d'acétyle parmi les produits les plus volatils. L'eau les a décomposés immédiatement en acide chlorhydrique et en acide acétique. Cette liqueur ayant été digérée à chaud avec de l'oxyde d'argent et filtrée, a donné par le refroidissement une belle cristallisation d'acétate d'argent.

On n'a pas obtenu de produit possédant le point d'ébul-

lition du chloral, mais en répétant les distillations fractionnées, on a obtenu une certaine quantité de liquide bouillant vers 120 degrés. Ce produit renfermait 25,67 pour 100 de chlore. On l'a lavé rapidement avec de l'eau au fond de laquelle il a formé une huile dense; on l'a déshydraté par le chlorure de calcium et on l'a distillé. Tout a passé entre 120 et 130 degrés. Voici l'analyse de ce produit :

0gr,274 de matière ont donné 0,298 de chlorure d'argent.

0gr,310 de matière ont donné 0,4435 d'acide carbonique et 0,169 d'eau.

Ce qui donne, en centièmes :

			Théorie.
Carbone....	39,00	C^8.....	39,17
Hydrogène...	6,04	H^7.....	5,71
Chlore......	26,87	Cl.....	28,97
Oxygène.....	»	O^4....	26,15
			100,00

On voit que les résultats de cette analyse s'accordent sensiblement avec la formule

$$C^8 H^7 Cl O^4,$$

qui représente deux molécules d'aldéhyde dans lesquelles 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de chlore. Dans tous les cas, ce produit est beaucoup moins riche en chlore que le chlorure d'acétyle qui en renferme 45,2 pour 100 et à plus forte raison que le chloral.

Dans l'expérience décrite plus haut, et dans laquelle l'aldéhyde était en excès par rapport au chlore, on n'a donc obtenu que du chlorure d'acétyle en fait de produits de substitution de l'aldéhyde; en même temps une partie notable de cette substance a éprouvé la condensation polymérique qu'un long espace de temps lui fait subir spontanément. Un de ces polymères, le corps $C^8 H^8 O^4$ (1), s'est transformé,

(1) Ce corps serait identique ou isomérique avec l'éther du glycol $\left.\begin{matrix} C^4 H^4 \\ C^4 H^4 \end{matrix}\right\} O^4$.

sous l'influence du chlore, dans le produit $C^8 H^7 Cl O^4$ qui a été isolé et analysé.

Le chlorure d'acétyle étant un dérivé direct de l'aldéhyde, comme la théorie et les faits relatifs à la production du chlorure de benzoïle avec l'essence d'amandes amères le faisaient d'ailleurs pressentir, j'ai voulu m'assurer si ce premier produit de substitution donnerait naissance à du chloral par l'action ultérieure du chlore.

Du chlorure d'acétyle a donc été soumis, dans de grands ballons, à l'action du chlore sec. La décoloration s'est faite rapidement à la lumière solaire, et au bout de vingt-quatre heures à la lumière diffuse. En débouchant les ballons, on a toujours remarqué une expansion considérable et un dégagement abondant de vapeurs acides. Cette circonstance semble indiquer qu'il se forme, indépendamment de l'acide chlorhydrique, des produits gazeux ou très-volatils, dans la réaction dont il s'agit. Le liquide obtenu ayant été soumis à la distillation fractionnée, le thermomètre s'est élevé successivement de 55 jusque vers 200 degrés. Par des distillations fractionnées, on a isolé un produit bouillant de 100 à 105 degrés : c'est le chlorure d'acétyle monochloré. Voici l'analyse de cette substance :

I. 0gr,357 de matière ont donné 0,276 d'acide carbonique et 0,055 d'eau.

II. 0gr,341 de matière ont donné 0,879 de chlorure d'argent.

III. 0gr,342 de matière ont donné 0,868 de chlorure d'argent.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.			Théorie.
	I.	II.		
Carbone.....	21,07	»	C^4....	21,23
Hydrogène...	1,71	»	H^2....	1,76
Chlore.......	63,7	62,77	Cl^2....	62,83
Oxygène.....	»	»	O^2....	14,18
				100,00

La composition de ce produit est donc exprimée par la

formule

$$C^4 H^2 Cl^2 O^2.$$

Le chlorure d'acétyle chloré est un liquide incolore, d'une odeur irritante, et qui répand à l'air de légères vapeurs blanches et acides. Sa densité à o est de 1,495. Il bout vers 105 degrés. L'eau le décompose rapidement et avec dégagement de chaleur en acide chlorhydrique et en acide monochloracétique :

$$\underbrace{C^4 H^2 Cl^2 O^2}_{\text{Chlorure d'acétyle chloré.}} + 2 HO = H Cl + \underbrace{C^4 H^3 Cl O^4}_{\text{Acide monochloracétique.}}$$

Il absorbe avidement l'ammoniaque sèche en se transformant en monochloracétamide et en sel ammoniac; l'alcool le décompose instantanément et avec dégagement de chaleur, en acide chlorhydrique et en éther monochloracétique. Les produits de ces deux réactions, fort nettes, ont été étudiés dans mon laboratoire par M. E. Willm.

L'action de l'eau sur le chlorure d'acétyle chloré fournit le moyen de préparer facilement l'acide monochloracétique découvert par M. F. Leblanc (1). Lorsqu'on distille le liquide produit de cette réaction, le thermomètre monte successivement de 100 vers 180 degrés, et ce qui passe à cette dernière température se prend par le refroidissement en une masse cristalline : c'est l'acide monochloracétique pur. Il est facile de préparer le monochloracétate d'argent en saturant à chaud, par l'oxyde d'argent, le produit de l'action de l'eau sur le chlorure d'acétyle chloré. Par le refroidissement de la liqueur filtrée bouillante on obtient de magnifiques lamelles rhomboïdales et irisées, dont la composition est représentée par la formule

$$C^4 H^2 Cl Ag O^4,$$

comme le démontrent les analyses suivantes :

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome X, page 212.

$0^{gr},4115$ de sel d'argent dissous dans l'acide nitrique faible et précipités par l'acide chlorhydrique ont donné 0,292 de chlorure d'argent.

$0^{gr},232$ de matière calcinés doucement et humectés d'acide nitrique ont donné 0,164 de chlorure d'argent fondu.

$0^{gr},508$ de matière ont donné 0,049 d'eau et 0,222 d'acide c. rbonique

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.		Théorie.
Carbone......	11,91	C^4.....	11,91
Hydrogène....	1,07	H^2....	0,99
Chlore.......	17,48	Cl....	17,61
Argent.......	53,41	Ag....	53,59
Oxygène......	»	O^4....	15,90
			100,00

Quand on compare les points d'ébullition du chlorure d'acétyle chloré $C^4H^2Cl^2O^2$ et du chloral $C^4HCl^3O^2$, on arrive à cette conclusion, que le second, qui bout à 94°,4 ne saurait être un produit de substitution du premier, qui bout vers 105 degrés.

MÉMOIRE SUR LE SILICIUM ;

Par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

La silice sous les formes les plus diverses, le grès, le silex, le quartz des granits, des roches primitives et des filons, est une des matières les plus répandues à la surface de l'écorce terrestre ; elle contient près de la moitié de son poids d'une substance susceptible de revêtir un grand nombre de formes, que je vais décrire successivement. La place qu'occupe le silicium dans la plupart des classifications qui ont été proposées pour les corps simples, le met presque invariablement à côté du charbon, du bore et du zirconium. Les raisons qui ont fait adopter ce rapprochement pour des corps dont les combinaisons se ressemblent si peu, ne sont tant ni nombreuses ni convaincantes. Mais je vais que l'étude approfondie des propriétés de ces corps

simples vient à l'appui de l'opinion commune imposée par une intuition des grands chimistes qui ont établi les bases de la science.

Les travaux que j'ai publiés dans les *Comptes rendus* de l'Académie des Sciences (1) et dans ce Recueil, et le beau Mémoire que M. Wöhler vient de faire paraître, me permettent de diviser l'histoire du silicium en trois chapitres bien distincts, et d'emprunter à l'histoire du charbon la nomenclature que je propose aux chimistes pour désigner trois formes très-distinctes appartenant au silicium en même temps qu'au charbon : le silicium ordinaire ou amorphe, le silicium graphitoïde et le silicium octaédrique ou diamant du silicium.

Silicium amorphe.

Je dois parler du silicium ordinaire, surtout pour rappeler les beaux travaux de Berzelius tous empreints d'une si grande exactitude, et donner d'après lui les propriétés assignées à la matière curieuse qu'il a préparée au moyen d'une des méthodes les plus fécondes de la science. Ce procédé consiste à mettre en présence le fluoborate de potasse et le potassium, celui-ci étant toujours maintenu en léger excès afin de faciliter le lavage du silicium, attendu que le fluoborate de potasse est presque insoluble dans l'eau. Le mélange introduit dans un tube et chauffé légèrement devient incandescent; la réaction terminée, la masse cohérente et d'un brun hépatique, qui est un mélange de fluorure de potassium, de potassium et de silicium, combinée peut-être en partie avec du potassium, est jetée dans l'eau, ce qui donne lieu à un violent dégagement d'hydrogène. Berzelius croit à l'existence d'un siliciure de potassium. Toutes les expériences si nombreuses que j'ai faites en employant, il est vrai, le sodium, me donnent l'opinion la

(1) Voir *Comptes rendus*, tomes XXXIX, page 321; XL, page 1034; XLI, page 1053; *Annales de Chimie*, tomes XLIII, page 31; XLVII, page 116; *Annales de Poggendorff*, tome XLVII, page 484.

plus ferme qu'aucune combinaison de ce genre n'existe, du moins que le silicium ne peut retenir que de très-faibles quantités de sodium. C'est donc, selon moi, au potassium en excès, puis à l'action de la potasse sur le silicium lui-même, qu'il faut attribuer le dégagement violent d'hydrogène que Berzelius a observé. Pour toutes les matières qui se préparent au moyen des réducteurs alcalins, il est indispensable que la substance à réduire soit en excès par rapport au potassium et au sodium. Des traces de ces métaux si altérables suffisent pour changer toutes les réactions, quoiqu'ils ne se combinent souvent qu'en petites proportions avec le corps simple qu'on recherche. C'est ainsi pour l'aluminium tout aussi bien que pour le silicium. Je ferai la même observation pour l'hydrure de silicium dont Berzelius admet l'existence, parce que du silicium parfaitement séché et chauffé jusqu'au point d'entrer en incandescence exhale une flamme bleuâtre due à la combustion de l'hydrogène. Il est en réalité impossible d'enlever, par les lavages les plus prolongés, toutes les matières étrangères qui accompagnent le silicium, si bien qu'elles ont masqué aux yeux des premiers chimistes qui se sont occupés de cette question, MM. Gay-Lussac, Thenard et Davy, la véritable nature du silicium. Ces matières, ou fluorées ou chlorées, sont oxydées par l'air et dégagent du fluor ou du chlore qui brûle une portion de silicium avec production de flamme bleue. J'ai constaté souvent ce phénomène sur les gros globules d'aluminium que j'ai fondus ensemble après avoir épuisé sur eux l'action des dissolvants pour en séparer les chlorures et fluorures dont ils sont souillés. Au moment où la matière rougit, cette flamme bleue se produit, un peu d'alumine apparaît à la surface des globules, mais la vive odeur d'acide chlorhydrique ou fluorhydrique qui s'exhale indique la nature du phénomène. Il n'y a pas plus lieu d'admettre l'existence d'un hydrure de silicium que de l'hydrure d'aluminium.

Quoi qu'il en soit, le silicium apparaît tout d'abord à

Berzelius avec les propriétés suivantes : c'est une poudre d'un brun foncé, qui ne conduit pas l'électricité ; on ne peut pas le fondre, mais il est assez facilement inflammable à l'air et brûle d'une manière très-vive ; il est d'ailleurs inattaquable par tous les acides, excepté par l'acide fluorhydrique. Mais vient-on à chauffer très-fortement le silicium, toutes ces propriétés changent ; il est devenu à peu près incombustible, inattaquable par l'acide fluorhydrique, quoique soluble encore dans l'acide nitrofluorique. Cette différence, dit Berzelius, dans la manière dont le silicium se comporte vis-à-vis des réactifs montre, dans chaque cas, sa ressemblance avec le charbon facilement inflammable produit par la combustion étouffée du lin, lequel prend feu au briquet, et le charbon difficile à brûler du coke ou de la houille qui, après avoir été exposé à la chaleur d'un haut fourneau, s'échappe avec les laitiers. C'est bien là l'analogie des phénomènes aussi complète qu'on peut le désirer, et Berzelius le fait voir clairement.

Le silicium est fusible (1), M. Despretz l'a fait voir déjà en le soumettant à l'action de la température la plus élevée que l'on puisse produire, c'est-à-dire au moyen de la pile ; il a obtenu ainsi des globules de silicium parfaitement fondu. Quand on n'est pas prévenu des difficultés spéciales qui entourent l'observation de la fusibilité des corps dont les oxydes sont presque infusibles, on peut facilement tomber dans l'erreur de Berzelius. M. Despretz, en employant un moyen assez énergique pour fondre en même temps le silicium et les quantités plus ou moins grandes de silice dont sa surface peut se couvrir, a réussi parfaitement dans son expérience. Du reste, le point de fusion du silicium est peu élevé, il est intermédiaire entre les points de fusion de la fonte et celui de l'acier. Je donnerai bientôt un procédé très-simple pour avoir du silicium fondu ou cristallisé (car il

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XL, page 1034.

cristallise toujours en se solidifiant) par l'action du chlorure de silicium sur le sodium. Mais on peut aussi fondre le silicium en l'introduisant dans un creuset de platine garni intérieurement d'une couche épaisse de chaux caustique bien battue à la manière d'un creuset brasqué. On préserve le creuset de platine au moyen d'un creuset de terre et l'on chauffe le tout dans un fourneau à vent. J'ai réussi à fondre très-facilement le silicium en employant la lampe-forge dont j'ai donné la description dans un des derniers cahiers des *Annales*. Il se forme un peu de verre calcaire au contact de la chaux et du silicium, et celui-ci est fondu en petites gouttelettes elliptiques, sur lesquelles on observe très-souvent des facettes courbes. Il arrive quelquefois que le silicium passe au travers de la chaux et atteint le platine. Le creuset est alors irrémédiablement perdu, et pour peu que l'on prolonge l'action de la chaleur, il fond très-vite de proche en proche jusqu'à une très-grande hauteur. Il ne faudrait donc pas admettre trop facilement l'assertion de Berzelius qui prétend que le silicium n'attaque le platine qu'au moment où il se forme, et peut être chauffé impunément dans le métal une fois qu'il est lavé et purifié. Cette action du silicium sur le platine est d'ailleurs bien connue, tant par les recherches de Berzelius que par les travaux de M. Boussingault qui prépare très-facilement un siliciure de platine fusible en chauffant dans un fourneau à vent un mélange de platine ou de jaune de platine, de silice et de charbon.

La meilleure manière de préparer le siliciure ordinaire amorphe, en grande quantité et pur, consiste à utiliser l'action du chlorure de silicium sur le sodium.

On prend un large tube de verre dans lequel on introduit de très-fines lames de mica, de manière à en tapisser tout l'intérieur (c'est une excellente protection pour ce genre d'appareils) d'une couche continue, on y met plusieurs nacelles de porcelaine garnies de sodium. Ce tube est mis en communication avec une cornue tubulée au moyen d'un bouchon de liége. La tubulure de la cornue est garnie

également d'un bouchon de liége bien choisi et percé de deux trous, l'un qui laisse passer un tube amenant de l'hydrogène sec, l'autre par lequel on introduit un tube à entonnoir plongeant jusqu'à la partie inférieure de la panse. Quelques gouttes de mercure versées dans la cornue suffisent pour fermer l'entonnoir. On fait passer de l'hydrogène, puis on chauffe le tube de verre au rouge; alors on introduit par l'entonnoir, dans la cornue, la quantité de chlorure de silicium que l'on veut décomposer. Un seul charbon suffit pour faire entrer en ébullition le chlorure de silicium qui, arrivant sur le sodium, est absorbé avec un dégagement de chaleur et de lumière considérable. Il faut continuer l'action de la chaleur et du chlorure de silicium sur le sodium jusqu'à ce qu'elle paraisse épuisée et même jusqu'à ce que le tube de verre soit entièrement fondu et déformé. Sans cette précaution, il resterait du sodium intact. On traite par l'eau le mélange de sel marin et de silicium qu'on lave longtemps à l'eau bouillante avant de le sécher. La matière qu'on recueille ressemble tout à fait au silicium que Berzelius compare au charbon violemment chauffé. En outre, il paraît brillant et micacé quand on l'observe au soleil, après l'avoir mis en suspension dans l'eau.

Quand on veut se procurer tout de suite du silicium pur et fondu, on opère dans des nacelles de porcelaine bien exemptes de fer, comme la porcelaine de Sèvres. Lorsque la réduction du chlorure de silicium par le sodium est opérée, on brise les nacelles et on peut voir qu'elles ont été attaquées par le sodium jusqu'à une grande profondeur. Toutes les parties restées intactes sont rejetées; au contraire, les fragments qui ont été en partie transformés en silicium par le contact direct du sodium, puis le mélange de sel marin et de silicium que contenaient les nacelles, sont mis ensemble dans un creuset de charbon (1) et chauffés dans un violent feu

(1) Voyez la description de ces appareils, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 194.

de forge. Le sel marin est volatilisé, la porcelaine fond, et on la trouve au fond du creuset sous forme d'une matière vitreuse que surnagent des globules de silicium, quelquefois très-gros et qui présentent des indices de cristallisation très-remarquables. Ils sont striés parallèlement à de grands cercles qui se coupent sous des angles qui paraissent sensiblement égaux. Ils n'offrent aucun indice de clivage; leur couleur est le gris d'acier un peu foncé avec un éclat qui les fait ressembler à du fer spéculaire; ils rayent et même ils coupent le verre avec la plus grande facilité, et sont très-cassants. En opérant sur 25 à 30 grammes de sodium à la fois, on peut obtenir des globules de silicium de 7 à 8 millimètres de diamètre.

Quand on n'a pas poussé la chaleur assez loin pour que le chlorure de sodium soit évaporé, on trouve souvent des grains de silicium assez gros, séparés par un peu de sel qui forme une sorte de gangue, au milieu de laquelle la matière a pu cristalliser. Le silicium se présente alors sous la forme de pyramides à six faces courbes, dont la forme est intéressante. J'aurai à en parler plus loin.

Un autre procédé qui réussit également bien consiste à utiliser l'action réductrice du sodium sur la silice en attaquant, par le métal alcalin, du verre bien exempt de fer, et fait exprès pour ces expériences. Pour cela on fond dans un creuset de platine un mélange de 98 parties de silice, 27 de spath d'Islande et de 21 de carbonate de potasse pur et fondu. Le verre pilé grossièrement est introduit avec une quantité de sodium insuffisante pour en décomposer même la moitié, dans un tube de verre ordinaire que l'on chauffe jusqu'au rouge. Il n'y a aucun dégagement de la chaleur pendant la réduction de la silice, mais l'opération est finie quand tout le sodium interposé entre les particules de verre pilé a disparu. On retire la matière noire qui en résulte, on l'introduit dans un creuset de charbon enfermé dans un creuset ordinaire qui le protége contre l'action de l'air, et on chauffe violemment dans un four à vent. On trouve le

silicium réparti dans une masse de verre enfumé comme de l'obsidienne, sous forme de petits globules gris d'acier, très-cassants, qu'on extrait facilement en concassant la masse vitreuse en petits fragments.

Enfin on peut encore extraire le silicium de la silice au moyen de la pile, par un procédé fort simple, qui peut être utilisé pour l'électrolyse de toutes les substances qui se dissolvent à chaud dans les fluorures alcalins, et ces substances sont fort nombreuses. On fait un mélange de fluorure de sodium et de fluorure de potassium, à peu près à parties égales, que l'on fond ensemble au-dessus de la flamme d'une lampe à double courant, alimentée d'alcool térébenthiné et activée par un chalumeau. Lorsque la matière est en pleine fusion, on y introduit de la silice calcinée qui se dissout très-vite. Alors, en plongeant dans le creuset les pôles platine et charbon d'une pile de quatre éléments de M. Bunsen, on voit se déposer du silicium au pôle négatif, et se dégager de l'oxygène au pôle positif. Le plus souvent je me suis contenté de constater, par cette expérience, la décomposition de la silice par la pile, en employant, comme électrode négative, un fil de platine qui se transforme en siliciure fusible avec une excessive facilité.

J'ai proposé de généraliser cette méthode en l'appliquant à des matières très-diverses et pourtant solubles dans les fluorures, d'abord pour en séparer les éléments par la pile, et ensuite pour établir le rang qu'elles occupent dans la série électrochimique. Ainsi on peut déduire de l'expérience que je viens de décrire, que la silice se sépare en ses éléments avant la soude et la potasse, et par suite que la silice sera décomposée par les métaux alcalins, ce qui arrive en effet. Mais si à la silice on substituait l'alumine, la décomposition par la pile, au sein des fluorures alcalins, s'effectuerait dans un tout autre ordre. On obtient en effet, au pôle négatif, du sodium qui brûle avec une flamme jaune, et au pôle positif, du fluor qui se transforme immé-

diatement en acide fluorique bien reconnaissable à son odeur. Ainsi l'alumine se comporte tout autrement que la silice, et on peut admettre qu'elle n'est pas décomposée par les métaux alcalins, ce que toutes les tentatives qui ont été faites pour effectuer directement cette réduction semblent avoir déjà démontré.

Silicium graphitoïde.

C'est en préparant l'aluminium par la pile (1) que j'ai vu se produire pour la première fois ce singulier alliage d'aluminium et de silicium qui rend aigre l'aluminium préparé sans précaution au moyen de la cryolite. Dans la pile, le silicium provient des électrodes en charbon de cornue, matière qui contient toujours un peu de silice ou d'argile. Le silicium graphitoïde, que j'ai séparé de l'aluminium par les acides, se présente quelquefois en lamelles hexagonales, entièrement semblables au graphite naturel par leur forme et par leur aspect; comme lui, il conduit très-bien l'électricité.

La meilleure manière de le préparer est celle qu'a donnée M. Wöhler (2); il consiste à traiter dans un creuset de Hesse, à la température de fusion de l'argent, de l'aluminium avec vingt à quarante fois son poids de fluorure double de potassium et de silicium bien sec. On maintient la masse en fusion pendant un quart d'heure, puis on laisse refroidir le creuset tranquillement. On trouve au fond du creuset un culot que l'on traite successivement par l'acide chlorhydrique et l'acide fluorique bouillants. M. Wöhler a obtenu ainsi du silicium graphitoïde et des cristaux isolés en tables hexagonales, dont les arêtes sont très-souvent courbes. J'en ai vu dans son laboratoire un échantillon fort beau : c'était un globule d'aluminium siliceux, à la surface

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLIII, page 27.

(2) *Annales de Poggendorff*, tome XCVII, ou *Comptes rendus*, tome XLII, page 48. On retrouvera dans le même numéro un extrait de ce Mémoire présenté le même jour à l'Académie.

duquel se rencontraient des tables hexagonales très-nettes. Grâce à cette méthode si simple, il est très-facile aujourd'hui de se procurer du silicium cristallisé. M. Wöhler, dans un article qui a été reproduit dans les *Annales* (mai 1856) a publié, sur la préparation du silicium, des détails auxquels je renverrai le lecteur; seulement, pour compléter ce que j'ai à dire du silicium graphitoïde, je rappellerai qu'il participe à toutes les propriétés que Berzelius assigne au silicium fortement chauffé, si ce n'est qu'il offre peut-être encore plus de résistance à l'action comburante de l'oxygène, et j'extrairai du Mémoire de M. Wöhler quelques détails que j'ai trouvés aussi de mon côté, mais qui auront plus d'autorité venant de lui.

Sa densité est de 2,49, il est par conséquent plus léger que la silice qui, dans le quartz, pèse 2,6 à 2,8. On peut le chauffer au rouge blanc dans l'oxygène, sans qu'il brûle ou change de poids. Mais si on le chauffe avec du carbonate de potasse, au rouge, il décompose l'acide carbonique avec un vif dégagement de lumière et production de silice. Aucun acide ne l'attaque. Une solution concentrée de potasse ou de soude le dissout lentement avec dégagement d'hydrogène. Lorsqu'on le chauffe au rouge naissant, dans le chlore sec, il brûle complétement en se transformant en chlorure de silicium.

Dans le courant de son Mémoire, M. Wöhler admet également cette analogie avec le graphite de charbon, pensant que « c'est l'aluminium qui détermine la cristallisation du silicium comme la fonte détermine la cristallisation du graphite artificiel. »

On obtient également un alliage très-riche en silicium en fondant de l'aluminium avec un mélange de verre pur (voyez page 68) et de quartz pulvérisés à la chaleur blanche. Il se forme un siliciure caverneux peu fusible qui, traité par les acides, donne le silicium graphitoïde. On y remarque aussi la formation de silicium octaédrique en grandes

aiguilles semblables à celles dont je vais parler dans l'article suivant.

Du silicium octaédrique.

Les moyens qu'on emploie ordinairement pour faire cristalliser les corps sont de deux sortes : par voie sèche, la fusion et la sublimation ; par voie humide, la solution à chaud ou l'évaporation. Quand on fait cristalliser un sel de cette manière, la matière dissolvante qui abandonne la liqueur y fait paraître, à la suite d'un dépôt lent, la matière dissoute qui y est répandue et qui affecte alors des formes géométriques. Je me suis proposé d'effectuer une opération du même genre en prenant pour dissolvant des substances métalliques ou autres susceptibles de décomposer une substance gazeuse en retenant l'élément solidifiable qu'elle est capable d'y laisser.

Ainsi j'ai pu me procurer du charbon cristallisé en faisant fondre, dans une nacelle de porcelaine, de la fonte de fer et y faisant passer un courant de chlorure de carbone en vapeur. Au contact du fer, le chlorure est décomposé et le charbon qui se forme ainsi se dissout dans le bain métallique jusqu'à ce qu'il en soit saturé. Cette saturation s'opère ici par deux causes : d'abord par le charbon que fournit à chaque instant le chlorure de carbone, et ensuite parce que le fer s'échappe du bain à l'état de chlorure qui se volatilise. Aussi, au bout de peu de temps, on peut voir la surface métallique se couvrir de petites lames hexagonales, brillantes et irisées, avec un éclat bien plus considérable que le graphite artificiel ; ce qui peut être, puisque les circonstances de sa séparation, circonstances de température et de séparation, ne sont pas les mêmes : le charbon cristallisé se sépare lentement d'un bain de fonte en pleine fusion, le graphite artificiel se produit instantanément au moment de la solidification d'un métal qui le laisse, pour ainsi dire, s'exsuder de sa substance.

Voici un cas de cristallisation par dissolution ignée, si je

puis m'exprimer ainsi. Je vais faire voir que cette expérience ne réussirait pas si à la fonte on substituait un métal incapable de dissoudre le charbon. En faisant l'expérience précédente avec l'aluminium, on obtient du chlorure d'aluminium et du charbon noir tout à fait amorphe. Le sodium et le zinc produisent exactement le même effet. C'est qu'en effet l'aluminium, le sodium et le zinc n'ont pas la propriété de dissoudre le charbon.

De nombreuses expériences, faites déjà dans des directions différentes, me permettent d'annoncer que la méthode que je viens de décrire réussit toujours quand on choisit convenablement les matières sur lesquelles on opère et qu'on choisit bien la température.

Nous savons déjà que le silicium est soluble presque en toutes proportions dans l'aluminium. Les analyses de M. Wöhler et les miennes le font voir clairement. Si donc nous faisons passer à une haute température sur l'aluminium un gaz ou une vapeur, telle que le chlorure de silicium, susceptibles d'être décomposés par l'aluminium avec production de chlorure d'aluminium, le silicium mis à nu se dissoudra d'abord dans le métal, puis la saturation arrivant vite, tant parce que le silicium afflue que parce que l'aluminium disparaît, il arrivera un moment où le silicium se sépare du bain métallique, comme le ferait un sel dans une dissolution qui s'évapore. Le silicium cristallise alors avec une grande régularité.

Voici comment je dispose l'expérience. Un appareil fournissant de l'hydrogène bien sec est en communication avec une cornue de verre par la tubulure, qui laisse aussi passer le col d'un entonnoir effilé; au fond de la cornue on met un peu de mercure qui clôt les extrémités du tube et de l'entonnoir; le col de la cornue pénètre dans un tube de porcelaine au travers d'un bouchon, et dans le tube de porcelaine qui est placé dans un fourneau on a mis à l'avance quelques nacelles de porcelaine contenant chacune 8 à 10 grammes d'aluminium bien exempt de fer; enfin on adapte à l'autre

extrémité du tube de porcelaine une allonge courbe communiquant avec un flacon refroidi pour condenser l'excès de chlorure de silicium qu'il est nécessaire d'employer dans cette opération.

On emplit les appareils d'hydrogène, on chauffe au rouge *très-vif* le tube de porcelaine, et on introduit le chlorure de silicium dans la cornue au moyen de l'entonnoir dont elle est munie; on favorise la vaporisation de ce chlorure en mettant un charbon allumé sous la cornue, et lorsque le tube de porcelaine est plein de la vapeur ainsi formée, on voit sa décomposition s'effectuer avec dégagement de chaleur, et de petites étincelles brillantes s'agiter dans l'intérieur du tube. Il y a là évidemment une projection de la matière métallique, difficile à expliquer sans doute, mais qui rend compte d'un phénomène très-étrange également dont je vais dire un mot.

Quand on retire les nacelles, on les trouve remplies exactement de grandes et belles aiguilles de silicium qui sont disposées dans le tube de telle façon, qu'on pourrait croire que le silicium ou l'aluminium est volatil. Cette apparence n'est explicable que par les projections de matières qui ont lieu au moment de la réaction. Ces aiguilles sont irisées souvent d'une manière aussi vive que le fer oligiste auquel le silicium ressemble beaucoup d'ailleurs pour sa couleur et sa dureté. Le silicium est gris de fer foncé avec un reflet rougeâtre; il raye le verre très-profondément et même peut le couper à la manière du diamant.

Les premiers cristaux de silicium que je me suis procurés par cette méthode étaient si petits, qu'on ne pouvait les observer facilement qu'à l'aide du microscope : c'étaient des prismes hexagonaux réguliers, sur lesquels il était possible de mesurer les angles des faces verticales de 120 degrés. Le pointement était un solide à trois faces, simu-
des formes les plus communes du système rhom-
, sous laquelle la chaux carbonatée et même le

de Chimie et de Physique, 3e série, tome XLVII, page 169.

quartz se présentent souvent. Ces cristaux, que je n'aurais jamais osé mettre sur le goniomètre à cause de leur petitesse, avaient été mesurés d'abord par M. de Senarmont et ensuite par moi-même, et les angles approximatifs ainsi obtenus conduisaient naturellement à un rhomboèdre très-aigu, dont l'angle était compris entre 69 et 70 degrés. Sur de plus beaux échantillons, des mesures plus exactes ayant été possibles, l'angle de 70° 32′ a éclairé aussitôt sur la véritable forme primitive du silicium, qui dérive évidemment d'un octaèdre régulier. Je renvoie le lecteur que cette question intéresse à l'article que M. de Senarmont a publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*. M. Descloizeaux, à qui j'ai remis un grand nombre d'échantillons de silicium, y a trouvé des cristaux octaèdriques dont tous les angles sont de 109° 28′. Pour bien se rendre compte de la génération de ces cristaux qui simulent si bien un rhomboèdre, on peut répéter une expérience connue, qui consiste à cliver presque au hasard des masses de spath fluor; il est bien rare qu'on n'y rencontre pas des rhomboèdres de 70° 32′, entièrement semblables à certains cristaux de silicium, en particulier à ceux qui ont servi aux premières mesures; cependant les clivages du spath fluor conduisent à l'octaèdre régulier.

On verra dans la Note très-courte et très-complète de M. de Senarmont sur la forme du silicium, comment les prismes hexagonaux réguliers de cette matière ne sont que des faces du dodécaèdre rhomboïdal développé suivant une loi très-simple; il se pourrait aussi que les beaux cristaux à base hexagonale, trouvés dans l'échantillon de M. Wöhler, dépendissent du système régulier. Je crois également que le silicium cristallisé par fusion, et qui se présente souvent sous forme d'une pyramide à six pans, entièrement semblables aux diamants à faces courbes, doit être rapporté, comme ceux-ci, au solide à quarante-huit faces, qui se dérive de l'octaèdre régulier. La ressemblance de ces cristaux avec ceux du diamant est si frappante, qu'elle n'a échappé

à aucun des minéralogistes auxquels j'ai montré mes échantillons. Quand on prépare le silicium par la méthode que je viens de décrire, et qu'en outre on porte la température du tube de porcelaine assez haut pour qu'un commencement de fusion se détermine, on trouve dans les nacelles un grand nombre de ces cristaux à faces courbes.

On peut dans la préparation du silicium substituer au chlorure de silicium le gaz fluosilicique: on obtient alors du silicium, mais il est mélangé avec une substance très-difficile à volatiliser, le fluorure d'aluminium. Quand on veut faire du silicium pour une collection, on peut employer le procédé qui donne le fluorure d'aluminium et le silicium sous une forme telle, qu'on pourrait le confondre avec un échantillon de spath fluor sur lequel seraient implantées des aiguilles fines et irisées à la manière du fer oligiste de l'île d'Elbe. Les matières qu'on retire des nacelles ressemblent tout à fait à un échantillon de minéralogie. Le fluorure d'aluminium et le silicium étant d'ailleurs deux matières résistant à l'action de tous les acides et de presque tous les agents de la chimie, ces échantillons sont inaltérables.

Je reviendrai à la suite de ce Mémoire sur les propriétés du fluorure d'aluminium. Je me contenterai de dire que, lorsqu'on opère la décomposition du fluorure de silicium par l'aluminium contenu dans des nacelles et dans un tube de porcelaine chauffés au rouge cerise, on recueille au commencement de l'opération une très-petite quantité de matière liquide, très-volatile, qui mouille difficilement le verre, et dont je n'ai pu expliquer l'origine ni connaître la composition. Cette substance s'est toujours produite en quantité trop petite pour être recueillie. Peut-être est-elle un protofluorure de silicium correspondant à l'oxyde de carbone, dans le cas où le fluorure de silicium devrait être représenté par la formule

$$Si\,Fl^2.$$

Il est bien entendu que, pour produire du silicium pur, il

faut employer à sa préparation des matières très-pures. Cette précaution est facile à observer quand on emploie du chlorure de silicium et du sodium; mais encore faut-il que le creuset de charbon dans lequel on volatilise le sel marin soit bien dénué de fer. Pour cela on le fait rougir pendant quelques heures dans un creuset de terre percé par le fond pour laisser pénétrer dans son intérieur un tube de porcelaine qui amène un courant de chlore. Le creuset de terre doit être bouché par un simple couvercle sans aucun lut.

Il est difficile de se procurer de l'aluminium absolument pur pour le faire servir aux opérations que je viens de décrire. Par le procédé qu'ont donné le Dr Percy et M. Rose, on peut obtenir de l'aluminium contenant seulement du silicium, qui ne gêne pas dans cette circonstance. Dans tous les cas, il est bon de traiter successivement le silicium par l'eau régale bouillante, le bisulfate de potasse à la température un peu plus élevée que le point de fusion du sel, et enfin par l'acide fluorique à chaud, ce qui enlève les métaux étrangers, l'alumine et la silice qui peuvent s'y rencontrer. Ainsi purifié, le silicium, transformé en silicate de potasse, qui est repris par un acide et évaporé à sec, donne de la silice pure et blanche : 100 parties de silicium m'ont donné 205,3 de silice, ce qui s'accorde avec l'équivalent du silicium le plus généralement admis.

Je n'ai pas eu à m'occuper dans ce Mémoire de la détermination des densités et de l'équivalent du silicium, M. Dumas s'occupant depuis longtemps de cette dernière question et ayant déjà imaginé, pour la résoudre, des méthodes très-rigoureuses qui vont être appliquées bientôt dans son laboratoire beaucoup mieux que je ne pourrais le faire.

Résumé et Conclusions.

Le silicium doit être mis à côté du charbon et du bore. On peut le conclure des analogies nouvelles qui ressortent des faits de ce Mémoire.

1°. Le silicium amorphe, comme le charbon ordinaire, présente une altérabilité relative et caractéristique qui diminue, comme dans le charbon fortement calciné, lorsqu'on chauffe longtemps au rouge cerise.

2°. Le silicium a un graphite comme le charbon, et les formes sont jusqu'ici parfaitement semblables; les apparences rhomboédriques de l'un et de l'autre sont également et aussi nettement prononcées.

3°. Le silicium a comme le charbon son diamant sous la forme octaédrique, avec la tendance à se montrer avec des faces courbes et, comme l'a fait remarquer M. de Senarmont, sous des formes appartenant à l'hémiédrie tétraédrique. Enfin je ferai remarquer les singulières oppositions qui se rencontrent dans les comparaisons qu'on peut faire des composés appartenant à cette série naturelle du charbon, du bore et du silicium.

Charbon infusible (1).	Acide carbonique gazeux.
Bore plus fusible (2).	Acide borique fusible au rouge et volatil au blanc.
Silicium fusible au rouge cerise.	Acide silicique moins fusible que le platine et à cette température montrant de la volatilité dans un courant de gaz.

Je dirai, pour terminer, que dans un travail sur le bore commencé par M. Wöhler et par moi, chacun de notre côté, et que l'illustre successeur de Berzelius veut bien continuer avec ma collaboration, nous trouvons déjà des faits qui rapprochent considérablement le bore du silicium, sans les éloigner du charbon.

(1) Sauf les effets de fusion observés par M. Despretz au moyen des appareils électriques les plus puissants.

(2) Fondu par M. Despretz au moyen de la pile. Le chalumeau à gaz tonnants agit à peine sur lui, ou au moins très-difficilement.

DES SESQUIFLUORURES MÉTALLIQUES ;

PAR M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

I. — *Fluorure d'aluminium.*

On vient de voir, dans le précédent Mémoire, que le fluorure d'aluminium s'obtient facilement par la décomposition du fluorure de silicium au moyen de l'aluminium. La matière produite ainsi contient toujours un peu de silicium, qu'on enlève facilement au moyen d'un mélange d'acide fluorique et d'acide nitrique, qui dissout très-bien le silicium. Le fluorure d'aluminium se présente alors comme une matière incolore, très-peu réfringente comme tous les fluorures et cristallisée en cubes, ce que l'on démontre facilement en mesurant les angles et en étudiant l'action des cristaux sur la lumière polarisée, action qui est nulle dans tous les azimuts. Le fluorure d'aluminium s'obtient souvent en trémies tout à fait semblables aux trémies de sel marin, souvent aussi en petits cubes transparents qu'on prendrait facilement pour du spath fluor. Il n'est volatil qu'au rouge blanc.

Il est insoluble dans l'eau et inattaquable par tous les acides, même par l'acide sulfurique bouillant qui en dégage à peine quelques traces d'acide fluorique. La potasse dissoute et bouillante n'a qu'une action insensible sur cette matière, qu'il faut traiter nécessairement par le carbonate de soude fondu au rouge clair pendant longtemps si on veut la dissoudre. Malheureusement, pendant cette opération il se volatilise du fluorure de sodium : ce qui est une grande gêne quand on veut en faire l'analyse.

Pour déterminer sa composition, j'ai fait deux expériences qui ont été très-concordantes. Je l'ai fondu pendant quatre à cinq heures avec du carbonate de soude et j'ai repris la matière, devenue presque infusible et scoriacée à cause de la présence de l'aluminate de soude, par l'eau

distillée, qui a tout dissous, sauf un peu de fluorure inattaqué qui a été retranché du poids de la matière employée.

Dans la liqueur alcaline, j'ai versé du carbonate d'ammoniaque, qui a précipité de l'alumine en gelée, laquelle, après ébullition et lavage, a été dissoute intégralement par l'acide chlorhydrique. La solution évaporée à sec et reprise par l'acide n'a encore laissé aucun résidu : traité alors par l'ammoniaque, le chlorhydrate d'alumine a donné un précipité qui a été lavé, calciné et pesé.

100 parties de fluorure d'aluminium ainsi analysé donnent 31,5 d'aluminium.

D'où l'on tire pour sa composition :

	Observé.		Calculé.
Aluminium....	31,5	Al^2.....	32,2
Fluor	68,5	Fl^3.....	67,8
	100,0		100,0

Pour démontrer qu'il n'y a pas de silicium dans le composé, je l'ai mélangé avec un poids de chaux ou plutôt de carbonate de chaux pur tel, que la chaux saturât exactement le fluor en le ramenant à l'état de fluorure de calcium. Ainsi, 1 gramme de fluorure d'aluminium a été mêlé avec 1^{gr},028 de chaux, et la matière, chauffée plusieurs fois au blanc, n'a pas perdu de son poids sensiblement, ce qui aurait eu lieu s'il y avait eu de la silice formée aux dépens de la chaux et en contact à cette température avec le fluorure de calcium. Le résultat de cette calcination, traité par le nitrate d'ammoniaque, ne lui a cédé que 7 milligrammes de chaux libre. Attaqué par l'acide sulfurique, le résidu s'est transformé, avec dégagement d'acide fluorique, en sulfate d'alumine et en sulfate de chaux. Dosant ensuite l'alumine dans le mélange, on a trouvé 601 milligrammes de cette terre correspondant à

324 milligrammes d'aluminium, d'où l'on a déduit la composition :

	Observé.	Calculé.
Aluminium......	32,4	32,2
Fluor..........	67,6	67,8
	100,0	100,0 (1)

On peut du reste préparer le fluorure d'aluminium par un procédé très-simple. Pour cela, on prend de l'alumine calcinée provenant de l'alun ammoniacal pur, puis on l'arrose d'acide fluorique liquide en excès. L'alumine s'échauffe beaucoup et ne change pas d'aspect. On sèche la matière et on l'introduit dans un tube de charbon (2) protégé contre l'action du feu par une enveloppe en terre réfractaire enduite à l'intérieur de terre à creuset. On chauffe au blanc l'appareil, après y avoir fait passer un courant d'hydrogène, qu'on maintient pendant l'opération pour faciliter la volatilisation du fluorure d'aluminium. Quand le tube est froid, on peut en retirer des cristaux très-beaux et très-volumineux de fluorure d'aluminium, et le résidu non volatilisé est assez faible, variable d'ailleurs avec la chaleur qu'on a développée.

Depuis que ces résultats ont été publiés (3), M. Brunner a fait une expérience très-intéressante qui vient à l'appui de mes analyses : il a fait passer de l'acide fluorhydrique gazeux sur de l'alumine chauffée au rouge dans un creuset de platine, et il a vu que la terre absorbait d'acide fluorique précisément la quantité nécessaire pour être transformée en fluorure d'aluminium avec perte d'eau. Cette substance,

(1) Cette analyse a été faite dans mon laboratoire par mon élève M. Gossin, aujourd'hui professeur au collége de la Flèche et très-habile chimiste.

(2) Les bouchons qui ferment ces tubes sont également en charbon percé d'un trou pour laisser passer un tube de verre. On les lute avec un peu de terre à poêle délayée et mélangée de bourre de vache.

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XLII, page 49.

convenablement chauffée, aurait produit du fluorure cristallisé dans un appareil distillatoire.

Le fluorure de calcium est décomposé à la température rouge par l'acide chlorhydrique gazeux avec une grande facilité. La cryolite ou fluorure double d'aluminium et de sodium devait, d'après les analogies, se transformer en chlorure double d'aluminium et de sodium avec dégagement d'acide fluorique. Il n'en a pas été ainsi et l'expérience m'a prouvé que l'on n'obtenait ainsi que du chlorure de sodium, le fluorure d'aluminium restant intact par suite de l'affinité exceptionnelle qui unit le fluor à l'aluminium. Les faits de ce genre n'étant pas isolés et se rattachant au contraire à quelques idées générales sur l'affinité dont je veux faire un travail à part, je n'insisterai pas sur cette résistance du fluorure d'aluminium à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux, me réservant de publier en même temps quelques particularités relatives à cette action.

J'ai profité de l'action de l'acide chlorhydrique sur les fluorures pour préparer ainsi quelques sesquifluorures, entre autres les fluorures d'aluminium et de zirconium. On mélange avec du fluorure de calcium en excès, soit de l'alumine, soit même du kaolin; après les avoir pulvérisés, on introduit le tout dans des nacelles de charbon et celles-ci dans un tube de charbon convenablement garanti contre l'action du feu et de l'air. On fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux, et l'on voit, à la chaleur blanche, se dégager une quantité d'eau très-notable provenant de l'action de l'acide fluorhydrique sur l'alumine, et distiller, dans les parties encore chaudes du tube, une matière cristallisée en belles trémies cubiques : c'est le fluorure d'aluminium.

Quand on opère avec le kaolin, il reste dans la nacelle, avec le chlorure de calcium, une substance micacée très-belle qui paraît contenir du fluor, du silicium, de l'aluminium, du calcium et peut-être de l'oxygène. Son analyse

n'a pas encore été terminée : car elle présente des difficultés sérieuses quand on veut déterminer en même temps le fluor, l'oxygène et les autres éléments.

On peut encore remplacer le kaolin par de l'orthose ; on obtient alors, en outre des substances dont je viens de parler, du chlorure de potassium provenant de la potasse du feldspath. Ce mélange donne peu ou point de fluorure d'aluminium.

Le fluorure d'aluminium peut servir à la préparation de l'aluminium ; j'en ai obtenu avec le fluorure cristallisé. M. Brunner en a produit également au moyen du fluorure amorphe résultant de l'action du gaz fluorhydrique sur l'alumine. On réussit bien en mélangeant le fluorure d'aluminium avec du sel et y ajoutant du sodium. La réaction s'effectue au rouge. Il vaudrait mieux employer le procédé que vient de publier M. Wöhler pour préparer l'aluminium avec la cryolite. On ajouterait alors au sodium et au fluorure d'aluminium un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de potassium fondus ensemble en quantités proportionnelles à leurs équivalents.

Mais le moyen le plus simple pour retirer de l'alumine l'aluminium qu'elle contient en passant par les fluorures, consiste à fabriquer de toutes pièces la cryolite, en un mot à faire de la cryolite artificielle par le procédé suivant. On pèse 1 partie d'alumine calcinée et 3 parties de carbonate de soude sec en mettant de préférence un excès de carbonate de soude, on sursature par l'acide fluorique, on sèche le mélange et on le fond au rouge. On obtient ainsi une matière insoluble qui a la même composition que la cryolite (1). Car si l'on prend 2 équivalents d'alumine et 3 équivalents de carbonate de soude exactement pesés, si on les traite par l'acide fluorique, qu'on fonde et que l'on pèse le résidu, on trouve que l'augmentation de

(1) $Al^{\frac{2}{3}} Fl$, Na Fl.

poids est égale à la différence entre les poids de 6 équivalents de fluor et de 6 équivalents d'oxygène, en défalquant bien entendu le poids de l'acide carbonique contenu dans le carbonate de soude. On peut s'en assurer autrement en prenant 2 équivalents d'alumine et 3 équivalents de fluorure de sodium sec et pur; on arrose le mélange avec un excès d'acide fluorique bien exempt de silice. La matière séchée et fondue a gagné en poids, précisément la différence entre le poids des 3 équivalents d'oxygène qui ont quitté l'alumine et le poids des 3 équivalents de fluor qui ont été fixés dans le fluorure d'aluminium pour former la cryolite artificielle.

La cryolite de potasse peut aussi se préparer de la même manière; elle ressemble tout à fait à la cryolite de soude artificielle, ou même à la cryolite naturelle fondue.

Enfin toutes ces matières s'obtiennent encore par la fusion du chlorure d'aluminium, et mieux du chlorure double d'aluminium et de sodium avec les fluorures alcalins. Le lavage de la matière fondue (quand les proportions ont été convenablement ménagées) enlève l'excès des chlorures ou fluorures alcalins entièrement privés de l'aluminium qui est resté dans la partie insoluble.

On peut ainsi préparer un grand nombre de substances composées comme la cryolite naturelle, mais avec des bases différentes. Elles seront peut-être intéressantes à étudier, surtout si l'on parvient à les faire cristalliser par fusion ou autrement. Tous ces fluorures doubles artificiels donnent de l'aluminium, quand on les traite par le sodium avec les précautions que j'ai indiquées.

II. — *Fluorure de zirconium.*

On obtient très-facilement le fluorure de zirconium en traitant par l'acide chlorhydrique un mélange de zircon et de fluorure de calcium dans les mêmes appareils et dans les mêmes circonstances.

Le fluorure de zirconium (dont je réserve l'étude pour le moment où j'aurai à parler du zirconium et de ses composés dans les *Annales*) est une substance incolore, transparente, moins bien cristallisée que le fluorure d'aluminium, et présentant quelques formes semblant appartenir au système hexagonal. Les cristaux que j'ai eus jusqu'ici se prêtent difficilement à la mesure. Mais je suis sûr de pouvoir les obtenir assez beaux pour qu'on puisse les déterminer. Car cette forme est intéressante à connaître au point de vue des analogies du zirconium. Le fluorure de zirconium est insoluble dans l'eau, inattaquable par les acides et volatil à la température blanche.

III. — *Sesquifluorures de fer et de chrome.*

Le sesquifluorure de fer s'obtient en traitant de l'oxyde de fer calciné par l'acide fluorique liquide. Le mélange s'échauffe et doit exhaler l'odeur de l'acide pour qu'on soit sûr d'en avoir mis en excès. La matière sèche est introduite dans un grand creuset de platine dont on chauffe seulement la partie inférieure à la chaleur blanche produite par la lampe-forge dont j'ai publié la description dans les *Annales* (1). La masse devenue liquide au fond du creuset est souvent recouverte à sa surface de morceaux de fluorure qui n'ont pas été fondus, et sur lesquels se sont déposés par sublimation de petits cristaux cubiques transparents et à peine colorés de sesquifluorure de fer. La masse fondue est rouge et contient évidemment de l'oxyde de fer résultant de l'action de l'air sur le fluorure.

Le fluorure de fer est donc isomorphe avec le fluorure d'aluminium, il est plus facilement fusible que lui et aussi volatil.

Le sesquifluorure de chrome est vert foncé, comme

---

(1) *Voir* tome XLVI, page 18j.

l'oxyde de chrome, fusible à une haute température et à peine volatil à la température de fusion de l'acier. Cependant je l'ai obtenu sublimé sur le couvercle du creuset de platine dont la partie inférieure était chauffée à la température la plus élevée que puisse produire la lampe-forge. Ces cristaux sont des octaèdres évidemment réguliers, dont les faces extrêmement brillantes font des angles qui paraissent sensiblement égaux. Il en est de même des angles plans que forment les faces triangulaires, autant du moins qu'on peut en juger par leur étude au microscope. Le sesquifluorure de chrome est d'ailleurs très-probablement isomorphe avec le sesquifluorure d'aluminium, ce qui confirme la conclusion tirée de ces observations incomplètes.

On prépare le fluorure de chrome comme le fluorure de fer, seulement il est indispensable de traiter par l'acide fluorique de l'oxyde de chrome précipité et sec, mais non calciné.

Je ferai remarquer, en terminant, que le procédé que j'ai indiqué pour la préparation des sesquifluorures peut être utilisé dans un grand nombre de circonstances, en particulier pour former des fluorures doubles. Mais il y a un autre genre de service qu'il peut rendre et que je signalerai seulement ici, n'ayant pas eu le temps encore de faire des expériences suivies dans cette voie.

On sait que les fluorures ont la propriété de dissoudre à haute température les matières les plus diverses, la silice, un grand nombre d'oxydes et de sels métalliques, en particulier les sulfates les plus réfractaires, comme le sulfate de baryte. Il n'en est pas de même des chlorures métalliques : ceux-ci n'ont aucune des propriétés des fluorures qui font rechercher le spath fluor comme un des meilleurs *fondants* dans le traitement de quelques minerais métalliques. En dissolvant une substance convenablement choisie dans le fluorure de calcium, qui fond facilement, surtout en présence des matières étrangères, et soumettant le mé-

lange à l'action de l'acide chlorhydrique à haute température, le fluorure se transformera peu à peu en chlorure, et la substance dissoute, devenant insoluble, se déposera peu à peu en cristaux et peut-être sous des formes nouvelles. Les fluorures alcalins se prêteront tous à ce genre d'expériences.

Je recommanderai également aux personnes qui se servent du chalumeau l'emploi du fluorure de sodium comme fondant : il agit tout autrement que le borax et le sel de phosphore, et en outre il permet quelques réactions particulières fort utiles à constater dans les recherches. Mais ce n'est pas le moment de les faire connaître avec détail; cette simple indication suffira, d'ailleurs, aux personnes qui ont l'habitude de manier le chalumeau.

DE L'ESSAI DU MINERAI D'ÉTAIN;

PAR M. A. LEVOL.

Lorsqu'on a été témoin de la facilité avec laquelle l'oxyde d'étain est réduit, soit par l'hydrogène, soit par le charbon, à une température qui ne dépasse pas le rouge obscur, on peut se demander pourquoi les docimasistes prescrivent généralement de faire les essais d'étain au feu des essais de fer, c'est-à-dire à la température très-élevée d'environ 150 degrés pyrométriques. On s'explique toutefois cette prescription, lorsqu'on se rappelle les conditions dans lesquelles on est dans l'usage d'opérer; en effet, d'ordinaire on fait intervenir simultanément, pour faire ces essais, un réductif et un fondant, et la plupart du temps on a recours au mélange très-intime de charbon et de carbonate potassique qui constitue le flux noir, et que l'on considère depuis si longtemps comme le réductif et le fondant par excellence, attendu qu'il réunit à lui seul les deux conditions, avec cette circonstance encore que le charbon qui

en fait partie y existe dans un état d'extrême ténuité; or l'expérience prouve que sous l'influence de ce flux, un feu plus modéré ne permettrait d'obtenir qu'un rendement très-inférieur à la véritable teneur du minerai. La tendance si prononcée de l'oxyde d'étain, à se combiner, tant avec l'acide silicique qu'avec les bases alcalines, est bien connue, et une fois formé, le silicate d'étain et le stannate de potasse ne peuvent vraisemblablement être décomposés par le charbon qu'à l'aide d'une chaleur très-élevée. La prescription des docimasistes, que l'expérience sanctionne d'ailleurs de la manière la plus positive, est donc parfaitement fondée.

Mais si, proscrivant le flux noir et se rappelant les expériences intéressantes de M. Liebig sur la réduction des oxydes métalliques par le cyanure de potassium, on a recours à ce sel pour réduire le minerai d'étain, le cyanure de potassium agissant à la manière du potassium lui-même, on peut alors opérer à une chaleur très-modérée, et l'on n'a point à craindre, comme avec le flux noir, qu'une portion de l'oxyde d'étain, se combinant d'abord soit avec l'acide silicique, soit avec la base du flux, devienne par suite si difficile à réduire, qu'une chaleur excessive soit alors nécessaire pour y parvenir.

Le cyanure de potassium (1) est, sans aucun doute, le meilleur flux que l'on puisse employer pour essayer le minerai d'étain par la voie sèche; on en jugera par les expériences suivantes :

3 grammes d'oxyde d'étain, préparés artificiellement et fondus avec 1,5 partie de cyanure de potassium, m'ont donné 2^{gr},315 de métal, ou 77,16 pour 100.

5 grammes du même oxyde, avec la même proportion de cyanure, 3^{gr},855, ou 77,10 pour 100.

---

(1) J'emploie le cyanure de potassium vendu dans le commerce sous le nom de cyanure de potassium *pur*; le cyanure *ordinaire* ne conviendrait nullement.

5 grammes du même oxyde avec la même proportion de cyanure, $3^{gr},865$, ou 77,30 pour 100.

Théoriquement, on aurait dû obtenir 78,62; mais si l'on tient compte des traces d'impuretés que pouvait recéler cet oxyde et de l'humidité qu'il avait dû absorber pendant les pesées, on aura lieu d'être satisfait de pareils rendements.

Ces premières expériences faites, il restait à faire application du cyanure de potassium à l'essai du minerai d'étain lui-même et avec ses gangues, qui, comme on sait, sont généralement siliceuses et accompagnées de diverses matières étrangères; il importait donc d'apprécier l'influence que la présence de ces différentes substances pouvait exercer.

L'examen chimique ou docimasique d'un minerai d'étain peut être considéré sous deux points de vue :

1°. Celui de la détermination de la teneur du métal qui en forme la base essentielle, en faisant abstraction des matières qui peuvent y être associées;

2°. Celui du dosage de ce métal d'une part, et d'autre part de l'appréciation et du dosage des substances étrangères métalliques ou autres qui lui servent de gangue.

Ce second cas, qui rentre absolument dans l'analyse chimique ordinaire, n'est pas sans quelques difficultés, et présente des complications et des longueurs qu'il est facile de faire disparaître en grande partie au moyen de la méthode à laquelle j'ai recours en pareil cas, et que je vais décrire.

Dans la méthode de Klaproth, à laquelle je viens de faire allusion, pour rendre l'étain soluble dans l'acide chlorhydrique, on convertit l'oxyde en stannate alcalin; or on arrive au même résultat par la réduction préalable de l'oxyde par l'hydrogène comme l'a proposé M. Rivot (1),

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXX, page 188. J'avais antérieurement proposé ce procédé pour arriver à la séparation de l'étain et de l'arsenic. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, page 493.)

ou plus simplement par le charbon. Pour réduire ainsi, il est inutile d'opérer au creuset brasqué et à une température très-élevée; si l'on emploie le charbon en quantité suffisante, le rouge cerise suffit, et la réaction est complète au bout d'un quart d'heure environ; voici au reste comment j'opère : Je prends 5 grammes de minerai porphyrisé et je les traite par l'eau régale bouillante, je lave sur un filtre, je calcine, et au résidu je mêle avec soin 1 gramme de charbon de sucre candi blanc, qui ne renferme comme on sait qu'une quantité négligeable de cendres. Je tasse le mélange au fond d'un petit creuset de porcelaine, j'y superpose $0^{gr},5$ du même charbon et je chauffe pendant un quart d'heure sous le moufle d'un fourneau de coupelle le creuset muni de son couvercle. Si après le refroidissement on examine à la loupe la matière ainsi calcinée, on observe au milieu du charbon en excès une multitude de petits sphéroïdes d'étain métallique, la réduction est complète, et je me suis assuré que l'eau régale extrait alors facilement de la matière ainsi traitée, la totalité de l'étain.

Après ce nouveau traitement par l'eau régale, on filtre; le résidu calciné au contact de l'air et incinéré donne la partie insoluble de la gangue, et de la liqueur on précipite l'étain par du zinc distillé et on le pèse après l'avoir fondu sous une légère couche de cyanure de potassium dans un creuset de terre.

Quant aux liqueurs provenant du premier traitement par l'eau régale, on y dose les différentes substances qu'elles peuvent renfermer, à l'aide des méthodes ordinaires.

Lorsqu'il s'agit du dosage de l'étain par la fonte directe après un traitement par l'eau régale, j'opère alors sur 10 à 20 grammes de minerai, je chauffe le résidu avec les proportions de charbon et de la manière qui viennent d'être indiquées, seulement, je peux alors remplacer le charbon de sucre par le charbon de bois; au bout d'un quart d'heure, et sans sortir la matière du creuset, j'y ajoute 1,5 partie de

cyanure pulvérisé, simplement superposé, et je chauffe encore cinq minutes au rouge cerise; j'obtiens ainsi l'étain en culot, et les scories ne renferment point de grenailles.

L'exactitude de ce procédé a été constatée par la voie humide.

Le cyanure de potassium seul et sans le secours de la réduction préalable de l'oxyde d'étain au moyen du charbon, ou employé simultanément avec lui, permet également d'obtenir l'étain sous forme de culot et sans grenailles, mais j'ai toujours observé que le rendement était alors un peu moindre; de sorte qu'en définitive il me paraît convenable d'opérer ainsi que je viens de l'indiquer, c'est-à-dire de faire l'opération en deux temps.

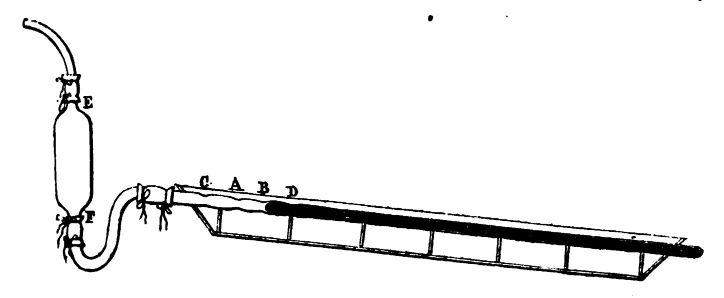
NOTE SUR LA CONSTRUCTION DU BAROMÈTRE ET L'ÉBULLITION DU MERCURE DANS LE VIDE;

PAR M. TAUPENOT,
Professeur au Prytanée impérial militaire.

Pour bien purger d'air un tube barométrique, il faut maintenir le mercure en ébullition pendant quelques minutes, successivement aux divers points du tube, et autant que possible sur toute sa longueur. Dans la méthode ordinaire, décrite aujourd'hui encore dans tous les Traités de Physique, on recommande avec raison de fractionner l'opération en trois parties. On fait bouillir un premier tiers, puis un second, et on remplit avec du mercure bouilli. L'opération est longue, et il y a un inconvénient à ne pas faire bouillir le dernier tiers comme les deux autres. La couche d'air adhérente au verre peut donner des bulles qui, après quelque temps, par suite des secousses imprimées à l'instrument, arrivent jusque dans la chambre barométrique.

En outre, l'ébullition du premier et du second tiers demande assez de précautions pour peu que le verre soit épais et d'un petit diamètre intérieur. La haute température à laquelle il faut porter le verre, les fortes oscillations de la colonne mercurielle qui passent sur des parties ou plus chaudes ou plus froides, déterminent souvent la rupture du tube.

Les éprouvettes de machines pneumatiques présentent surtout de grandes difficultés sous ce rapport. Ces inconvénients disparaissent ou sont au moins grandement diminués si on fait le vide sur le mercure pendant l'ébullition. Avec cette précaution il n'est pas besoin de scinder l'opération en trois parties. On peut remplir entièrement le tube d'un seul coup, et, si l'on veut, faire bouillir jusqu'à l'orifice même, ce qui est une bonne précaution et n'allonge que peu l'opération. On prend un tube ayant 10 à 15 centimètres en plus de la longueur habituelle, on le façonne à la lampe si cela est nécessaire, par exemple si on le destine à une cuvette de Fortin, et on pratique un ou deux étranglements AB dans la partie supplémentaire CD qui doit être coupée plus tard. Cette précaution, qui n'est pas d'ailleurs indispensable, a pour but de gêner les oscillations du mercure quand on arrive à faire bouillir les portions supérieures.



Ayant rempli le tube jusqu'au premier étranglement B, c'est-à-dire un peu au-dessus de l'endroit D où il doit être

coupé, on adapte en C, à l'extrémité ouverte, un tube de caoutchouc communiquant avec la machine pneumatique. Le tube, plein de mercure, étant d'ailleurs disposé comme à l'ordinaire sur une grille inclinée, on fait le vide et on chauffe la partie inférieure du tube. L'ébullition se produit très-promptement, presque sans oscillations ni soubresauts, et on la conduit de proche en proche avec tant de facilité, qu'en moins de vingt-cinq minutes l'opération est terminée.

On gagne aussi, à cette manière d'opérer, d'être moins exposé à oxyder le mercure.

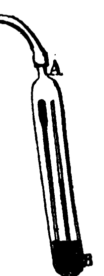
Il est bon de prévoir qu'en cas de rupture du tube tout le mercure qui serait au-dessus de la rupture serait porté jusque dans les corps de pompe de la machine. Quoique les chances d'accidents soient beaucoup moindres que dans la méthode ordinaire, puisqu'on n'a pas besoin d'une température aussi élevée et que les soubresauts sont à peine sensibles, il est bon cependant de prendre une précaution très-simple, qui consiste à placer vers le milieu du tube de caoutchouc un tube cylindrique de verre EF, une pipette par exemple maintenue verticalement. Le caoutchouc venant du tube barométrique est ajusté à la partie inférieure F. Si le mercure était refoulé, il arriverait dans le tube EF et y serait traversé par l'air, comme cela a lieu dans les tubes ordinaires de sûreté.

Température du mercure en ébullition dans l'air raréfié.

Cette température a été déterminée à l'aide de l'appareil suivant :

Dans un tube AB de verre, assez large pour contenir deux thermomètres placés en sens inverse, et effilé à son extrémité ouverte A de manière à y adapter un tube de caoutchouc pour raréfier l'air, on a versé un peu de mercure et produit l'ébullition en la maintenant jusqu'à ce que les thermomètres

fussent devenus stationnaires, correction faite de l'indica-



tion du premier thermomètre; il est résulté pour la température de l'ébullition du mercure, sous la pression de 8 ou 10 millimètres, une différence de 90 degrés environ avec la température de l'ébullition à l'air libre. Ce résultat est assez conforme à ce qu'indiquait par avance la loi de Dalton, bien que cette loi ne soit pas exacte quand on s'écarte beaucoup des températures de l'ébullition à l'air libre.

En jugeant de la température par la facilité avec laquelle l'ébullition se produit et la vapeur se dégage, on serait tenté de croire que cette température est moindre que celle déterminée dans l'expérience ci-dessus. Cette expérience a été faite cependant avec assez de soin et d'attention pour mériter quelque confiance. Sa grande simplicité permettra d'ailleurs de la répéter facilement, et même elle la rend assez convenable pour être donnée, dans les cours élémentaires, comme un exemple de l'influence de la pression sur la température d'ébullition des liquides.

NOTE CONCERNANT L'ACTION DE LA CHALEUR SUR LE CHLORURE DE MÉTHYLE;

Par M. Adolphe PERROT.

Les hydrogènes carbonés $C^n H^n$ possédant la propriété de s'unir au chlore et au brome, j'ai essayé d'isoler le méthylène en formant le composé bromé $C^2 H^2 Br^2$.

Dans ce but, on a fait passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge un courant de chlorure de méthyle lavé et desséché ; à la suite de ce tube, et pour recevoir le mélange d'acide chlorhydrique et de méthyline produit du dédoublement $C^2H^3Cl = C^2H^2HCl$, on avait disposé un flacon laveur de grande dimension plein d'eau, destinée à absorber l'acide chlorhydrique.

Le gaz non retenu par l'eau passait dans un tube à chlorure de calcium, pour arriver ensuite sous une couche de brome contenue dans un vase à long col ; le contact se prolongeait dans tout le parcours du ballon, et le mélange arrivait dans un récipient destiné à condenser les vapeurs qui pouvaient être entraînées ; enfin l'appareil se terminait par un tube plongeant dans une dissolution de potasse. Le brome était absorbé, et on pouvait ainsi recueillir les gaz qui se dégageaient.

L'opération a marché à deux reprises pendant plusieurs jours. La quantité de gaz soumis à l'action du brome a été très-considérable, et cependant les produits bromés obtenus n'ont pas dépassé quelques grammes.

Il s'est déposé beaucoup de carbone dans le tube de porcelaine, ainsi qu'un liquide peu abondant et doué d'une odeur empyreumatique ; de plus, le tube amenant le gaz dans le flacon laveur s'est rempli à plusieurs reprises de paillettes de naphtaline. L'aspect du brome n'a pas changé ; traitée par une dissolution de potasse très-étendue, il a abandonné un liquide plus dense que l'eau, dans laquelle il est insoluble. L'alcool et l'éther le dissolvent au contraire très-facilement. On apercevait quelques fragments d'une substance solide, en partie dissoute, et en suspension dans la liqueur. On est parvenu par des distillations répétées à obtenir un produit liquide dont le point d'ébullition était peu supérieur à 150 degrés, et un produit solide, fondant vers 40 degrés et entrant en ébullition à 220 degrés. Ce dernier, parfaitement cristallisé, a tous les caractères d'un

corps bien défini ; son odeur est agréable, son toucher onctueux ; il paraît se conserver à l'air sans altération. Malheureusement son analyse ne permet de lui attribuer aucune formule simple. En effet :

$0^{gr},517$ de matière ont donné 0,410 d'acide carbonique, d'où C 21,64 pour 100; eau 0,075, d'où H 1,61 pour 100.

$0^{gr},172$ de matière ont donné 0,310 de bromure d'argent, ou 76,68 pour 100.

Le produit liquide doué d'une odeur éthérée offre une composition plus simple et se rapproche du produit $C^4 H^4 Br^2$. En effet, le bromure d'éthérène contient pour 100 :

Carbone.....	12,8
Hydrogène...	2,1
Bromure. ...	85,1

Une première combustion a donné pour $0^{gr},740$ de substance :

Acide carbonique.	0,362 (1)	Carbone...	13,34 p. 100.
Eau...........	0,129	Hydrogène.	1,93 »

Une seconde combustion a donné pour $0^{gr},415$ de substance :

Acide carbonique.	0,206 (1)	Carbone...	13,53 p. 100.
Eau..........	0,087	Hydrogène.	2,32 »

Enfin $0^{gr},416$ de matière ont donné 0,832 de bromure d'argent, ce qui fait 85,1 pour 100.

En résumé, cette expérience ne paraît pas favorable à l'existence du méthylène ; il est probable que ce composé, au moment où il se sépare du groupe $C^2 H^3 Cl$, double sa molécule ou la complique ; de là le produit $C^4 H^4$ et la naphtaline.

---

(1) On peut attribuer l'excès d'acide carbonique à du brome entraîné lors du passage de l'oxygène à la fin de la combustion. Cependant il y a mélange et des traces d'un produit plus riche en carbone.

Le gaz recueilli après le brome n'a pas la composition du méthylène; une première analyse avait, il est vrai, donné des résultats assez rapprochés de ceux qu'exigerait la formule C^2H^2; mais le chlorure de cuivre ammoniacal a permis de constater une proportion très-notable d'oxyde de carbone; dès lors cette similitude de résultats s'explique par la considération suivante. 1 volume d'oxyde de carbone mélangé à 2 volumes de gaz des marais, et brûlé convenablement dans l'eudiomètre, donne le même résultat que 3 volumes de méthylène. La présence du gaz des marais s'explique facilement par le dépôt de charbon; et quant à l'oxyde de carbone, il peut provenir de l'action du charbon incandescent sur l'acide carbonique abandonné par le mélange donnant naissance à C^2H^3Cl, et peut-être sur quelques traces de vapeur d'eau.

RECHERCHES SUR L'ÉTHER MONOCHLORACÉTIQUE ET SUR LA MONOCHLORACÉTAMIDE;

PAR M. EDMOND WILLM.

Éther monochloracétique.

L'éther monochloracétique s'obtient par l'action de l'alcool sur le chlorure d'acétyle monochloré (1). Cette action est très-simple et peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix} C^4H^5O \\ HO \end{matrix}\right\}}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^4H^2ClO^2 \\ Cl \end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorure d'acétyle monochloré.}} = \begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix} + \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^4H^5O \\ C^4H^2ClO^2, O \end{matrix}\right\}}_{\text{Éther monochloracétique.}}.$$

La réaction est extrêmement vive : aussi est-il bon de re-

(1) Voir page 58.

froidir le ballon dans lequel se fait l'opération. Après quelques instants, la réaction est terminée; on lave alors le produit avec de l'eau, on décante, et on fait digérer, sur quelques morceaux de chlorure de calcium, l'éther ainsi obtenu, que l'on purifie enfin par plusieurs rectifications.

L'éther monochloracétique est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée et d'une saveur brûlante, insoluble dans l'eau et plus dense que cette dernière. Il bout à 143°,5 sous la pression de 758 millimètres. La densité de sa vapeur a été trouvée égale à 4,46; la densité théorique est 4,23. Il brûle avec une flamme éclatante et bordée de vert.

I. 0gr,259 d'éther ont donné à l'analyse 0,137 d'eau correspondant à 0,01522 d'hydrogène, et 0,369 d'acide carbonique correspondant à 0,10064 de carbone.

II. D'autre part, 0,316 de matière ont donné 0,371 de chlorure d'argent ou 0,09174 de chlore.

Nous avons donc :

	Expériences.	Théorie.
Carbone......	38,87	39,19
Hydrogène....	5,87	5,72
Chlore.......	29,03	28,95
Oxygène......	»	»

De ces chiffres, on déduit la formule

$$C^8H^7ClO^4 = \left\{\begin{matrix} C^4H^2ClO^3, O \\ C^4H^5, O \end{matrix}\right\}$$

du monochloracétate d'éthyle. D'après l'analyse, on pourrait croire aussi que le chlore remplace un équivalent d'hydrogène de l'éthyle; on aurait alors $\left\{\begin{matrix} C^4H^3O^3, O \\ C^4H^4Cl, O \end{matrix}\right\}$, ce qui serait de l'acétate d'éthyle monochloré; mais le mode même de préparation de l'éther $C^8H^7ClO^4$ exclut cette hypothèse. Soumis à l'action de la potasse caustique, le monochlor-

acétate d'éthyle se dédouble en mettant de l'alcool en liberté, et de l'acide monochloracétique, qui lui-même paraît se décomposer pour former du chlorure de potassium et de l'acétate de potasse.

Monochloracétamide, $C^4H^4ClO^2Az$.

L'ammoniaque, en réagissant sur l'éther monochloracétique, met en liberté de l'alcool, en même temps qu'il se forme de la monochloracétamide ; la réaction est représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^2ClO^3, O\\ C^4H^5O\end{matrix}\right\}}_{\text{Éther monochloracétique.}} + Az\left\{\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\} = \underbrace{\left\{\begin{matrix}C^4H^5, O\\ HO\end{matrix}\right\}}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}H\\ H\\ C^4H^2ClO^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Monochloracétamide.}}.$$

La monochloracétamide se produit encore lorsqu'on fait arriver du gaz ammoniac bien sec à la surface du chlorure d'acétyle monochloré ; la réaction est alors

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^2ClO^2\\ Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorure d'acét. monochloré.}} + 2\,Az\left\{\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\} = AzH^4Cl + \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}H\\ H\\ C^4H^2ClO^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Monochloracétamide.}}.$$

On obtient ainsi une masse blanche et amorphe que l'on reprend par de l'alcool absolu, qui ne dissout que la monochloracétamide et laisse le chlorhydrate d'ammoniaque. En évaporant cette solution alcoolique, la monochloracétamide cristallise en larges lames brillantes. Elle est soluble dans l'eau dont elle exige 10 parties pour se dissoudre, à la température de 24 degrés, tandis que dans les mêmes circonstances il faut $10\frac{1}{2}$ parties d'alcool. Elle est fort peu soluble dans l'éther. Les cristaux obtenus par l'évaporation

de la solution aqueuse se présentent en petites masses mamelonnées.

I. $0^{gr},243$ de matière ont donné à l'analyse 0,103 d'eau, ou 0,01144 d'hydrogène, et 0,2295 d'acide carbonique ou 0,06259.

II. $0^{gr},255$ ont donné 0,395 de chlorure d'argent, ou 0,09768 de chlore.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone......	25,75	25,67
Hydrogène....	4,70	4,30
Chlore.......	38,29	37,95
Azote........	»	»
Oxygène......	»	»

On en déduit la formule

$$C^4 H^4 Cl Az O^2,$$

qui peut s'écrire

$$Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ C^4 H^2 Cl O^2 \end{matrix} \right\}.$$

Cette dernière formule représente de l'ammoniaque dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent d'acétyle monochloré. La potasse décompose la monochloracétamide en dégageant de l'ammoniaque et en donnant naissance à du chlorure de potassium et à de l'acétate de potasse.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur quelques combinaisons du Sulfocyanogène; par M. C. Claus (1).

Sulfocyanure ferreux, Fe, $CyS^2 + 3HO$. — On prépare ce sel en dissolvant le fer dans l'acide sulfocyanhydrique concentré et en évaporant la solution verte dans le vide sec. On obtient au bout de quelque temps des prismes rhomboïdaux, obliques, assez volumineux et d'une couleur verte intense. Ces cristaux rougissent très-rapidement à l'air en se transformant en oxyde de fer et en sulfocyanure ferrique. Ils se dissolvent facilement dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Leur saveur est amère et astringente. Lorsqu'on les chauffe, ils se décomposent en sulfure de carbone et en mellonure de fer.

Sulfocyanure ferrique, $Fe^2, 3CyS^2 + 3HO$. — On obtient ce sel sous la forme d'une masse d'un brun rouge, presque noire, en dissolvant l'hydrate de sesquioxyde de fer dans l'acide sulfocyanhydrique concentré et en faisant évaporer la solution au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sul-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCIX, page 48 (nouvelle série, tome XXIII), juillet 1856.

furique. On peut aussi le préparer en triturant ensemble 2 équivalents de sulfate de sesquioxyde de fer anhydre avec 1 équivalent de sulfocyanure de potassium, et en faisant digérer le mélange pendant quelque temps avec de l'alcool. La solution alcoolique rouge foncé, évaporée au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, laisse déposer le sulfocyanure ferrique en petits cristaux cubiques d'un rouge noir. Ce sel se dissout facilement dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Ce dernier véhicule l'enlève à la solution aqueuse en se colorant en pourpre violet. La solution aqueuse, d'un rouge de sang, se décolore lorsqu'on y ajoute une grande quantité d'eau, en laissant déposer une poudre jaune.

La couleur rouge de ce composé est tellement intense, qu'une solution qui renferme $\frac{1}{100,000}$ de fer est colorée d'une manière très-sensible par le sulfocyanure de potassium.

Sur l'acide Amylophosphorique; par M. Fréd. Guthrie (1).

On prépare cet acide par le procédé suivant : Parties égales d'alcool amylique et d'acide phosphorique sont mélangées dans un ballon, et le mélange est abandonné à lui-même pendant vingt-quatre heures dans une étuve chauffée de 60 à 80 degrés. Au bout de ce temps, le liquide acide et coloré en rouge intense est agité avec de l'eau qui dissout l'acide amylophosphorique et l'acide phosphorique libre. Cette solution est neutralisée par du carbonate de soude et évaporée presque à siccité au bain-marie, et le résidu est repris par l'alcool chaud qui dissout l'amylophosphate de potasse. Purifié par une nouvelle dissolution dans l'alcool absolu, ce sel constitue à l'état sec une masse jaunâtre

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCIX, page 57 (nouvelle série, tome XXIII), juillet 1856.

formée par de petites paillettes cristallines. Il attire l'humidité de l'air et se résout peu à peu en un liquide épais. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau et assez facilement dans l'alcool chaud. Il est insoluble dans l'éther. Sa composition est représentée probablement par la formule

$$\left.\begin{matrix} 2\,KO \\ C^{10}H^{11}O \end{matrix}\right\} Ph\,O^5.$$

Les amylophosphates sont presque tous insolubles ou peu solubles, et peuvent être préparés par double décomposition avec le sel de potasse; ils sont plus stables que les sulfovinates et les phosphovinates. On a obtenu et analysé l'amylophosphate de plomb $\begin{matrix} 2\,PbO \\ C^{10}H^{11}O \end{matrix} Ph\,O^5$, l'amylophosphate d'argent $\begin{matrix} 2\,AgO \\ C^{10}H^{11}O \end{matrix} Ph\,O^5$, l'amylophosphate de cuivre $\begin{matrix} 2\,CuO \\ C^{10}H^{11}O \end{matrix}$ $Ph\,O^5$, et l'amylophosphate de baryte $\begin{matrix} 2\,BaO \\ C^{10}H^{11}O \end{matrix} Ph\,O^5$, en précipitant les sels correspondants par l'amylophosphate de potasse. L'amylophosphate de cuivre décomposé par l'hydrogène sulfuré a fourni l'acide amylophosphorique qui a été concentré au bain-marie; au bout de quelque temps, il s'est séparé de la solution sirupeuse de petits cristaux très-déliquescents.

Sur une nouvelle série d'acides organiques azotés; par M. Franckland (1).

Dans un travail antérieur, j'ai admis l'existence de combinaisons organiques correspondantes aux composés d'azote et d'oxygène, et dans lesquels un ou plusieurs équivalents d'oxygène seraient remplacés par un radical organique. Les essais que j'ai entrepris dans cette direction se bornent

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCIX, page 342 (nouvelle série, tome XXIII), septembre 1836.

au bioxyde d'azote, dans lequel j'ai réussi à remplacer l'oxygène par l'éthyle. Pour réaliser cette substitution, je fais réagir le zinkéthyle sur le bioxyde d'azote. Ce gaz est absorbé lentement, mais complétement et en quantité notable par le zinkéthyle ou par une solution éthérée de ce radical, et au bout de quelques jours commence la formation de gros cristaux rhomboïdaux. Mais cette réaction est tellement lente, qu'il faudrait des semaines entières pour préparer une quantité un peu notable du produit. Quand on opère à haute pression, l'absorption du gaz est plus rapide. L'appareil qu'on emploie pour faire cette expérience consiste en un cylindre en cuivre sur lequel s'adapte, à l'aide d'un robinet, une pompe de condensation. On introduit dans le cylindre environ 100 grammes de zinkéthyle dissous dans son volume d'éther anhydre, et on y pompe ensuite du bioxyde d'azote sec, jusqu'à la pression de 20 atmosphères. Le cylindre étant agité ou roulé sur une table pendant deux à trois minutes, la pression se réduit immédiatement à 3 atmosphères. On recommence à pomper du gaz dans le réservoir, et on répète cette opération cinq à six fois, en ayant soin de plonger le cylindre dans l'eau froide s'il s'échauffait. Il renferme, lorsque la réaction est terminée, une masse de cristaux recouverts d'un liquide éthéré; on décante cette eau mère, et on dessèche les cristaux dans un courant d'acide carbonique sec. Ils constituent une combinaison de zinkéthyle avec le sel de zinc d'un acide organique que j'appellerai *dinitro-éthylique*. Cette combinaison se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{2\,ZnC^4H^5}_{\text{Zinkéthyle.}} + 2\,AzO^2 = (Az^2C^4H^5O^4Zn + ZnC^4H^5).$$

Elle cristallise de sa solution éthérée en gros cristaux rhomboïdaux incolores. Au contact de l'air, ils deviennent immédiatement ternes, par suite de la formation d'un produit

d'oxydation. Lorsqu'on les chauffe au bain d'huile, ils fondent à 100 degrés, et se décomposent vivement entre 180 et 190 degrés en dégageant des gaz. Ils se dissolvent dans l'éther; l'eau et l'alcool anhydre les décomposent immédiatement. Lorsqu'on les traite par l'eau, il se dégage, avec une vive effervescence, de l'hydrure d'éthyle, et il se forme une substance floconneuse. Lorsqu'on fait passer un courant d'acide carbonique à travers la liqueur laiteuse, on obtient du carbonate de zinc, et, par l'évaporation du liquide filtré, une masse cristalline qui constitue le dinitro-éthylate de zinc. L'équation suivante exprime l'action de l'eau sur la combinaison de zinkéthyle et de dinitro-éthylate de zinc :

$$(Az^2C^4H^5O^4Zn + C^4H^5Zn) + HO = \underbrace{C^4H^5H}_{\text{Hydrure d'éthyle.}} + \underbrace{Az^2C^4H^5O^4Zn}_{\text{Dinitro-éthylate de zinc.}} + ZnO.$$

Le dinitro-éthylate de zinc cristallisé renferme encore un demi-équivalent d'eau qui se dégage à 100 degrés. La composition de ce sel est donc exprimée par la formule

$$(Az^2C^4H^5O^4Zn)^2 + HO.$$

Au moment de sa formation, il se combine avec un excès d'oxyde de zinc pour former un sel basique que l'acide carbonique décompose.

Il prend aussi naissance par l'oxydation que subit à l'air la combinaison de zinkéthyle et de dinitro-éthylate de zinc; il se forme, dans cette circonstance, de l'éthylate de zinc que l'eau décompose sans effervescence en alcool et en oxyde de zinc :

$$(Az^2C^4H^5O^4Zn + C^4H^5Zn) + O^2 = \underbrace{Az^2C^4H^5O^4Zn}_{\text{Dinitro-éthylate de zinc.}} + \underbrace{ZnO, C^4H^5O}_{\text{Éthylate de zinc.}}$$

$$ZnO, C^4H^5O + HO = C^4H^5O, HO + ZnO.$$

Éthylate de zinc. — Alcool.

On peut reproduire la combinaison dont il s'agit, en mettant en contact du dinitro-éthylate de zinc anhydre avec une solution éthérée de zinkéthyle.

Le dinitro-éthylate de soude cristallise en petites aiguilles incolores qui renferment un demi-équivalent d'eau. Ces cristaux fondent au-dessous de 100 degrés et perdent leur eau à cette température. Ils sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Chauffés à 300 degrés, ils brûlent avec déflagration et avec une flamme d'un bleu verdâtre. Lorsqu'on le traite à une basse température par l'acide sulfurique concentré, l'acide dinitro-éthylique est mis en liberté; mais il est si peu stable, qu'à la moindre élévation de température il se décompose avec une vive effervescence de gaz et de vapeurs blanches. On peut le préparer à l'état de dissolution diluée, en décomposant le sel de zinc par l'acide sulfurique faible et en distillant la liqueur dans le vide, ou en décomposant une solution étendue du sel de baryte. L'acide étendu qu'on obtient ainsi possède une odeur piquante et une saveur acide, et rougit fortement le papier de tournesol; il se décompose lentement, même à la température ordinaire.

Les dinitro-éthylates sont tous solubles dans l'eau et dans l'alcool, et la plupart d'entre eux cristallisent plus ou moins difficilement. L'acide nitrique les décompose tous. A une température inférieure au rouge, les sels de potasse, de soude, de chaux et de baryte se décomposent avec explosion.

Dinitro-éthylate de baryte, $Az^2C^4H^5O^4Ba$.—On obtient ce sel en ajoutant de l'eau de baryte en excès au sel de zinc. On se débarrasse de l'excès d'eau de baryte au moyen d'un rant de gaz carbonique et d'une trace de zinc par l'hy-

drogène sulfuré. La liqueur, filtrée bouillante et évaporée, laisse un résidu gommeux.

Dinitro-éthylate de chaux, $Az^2 C^4 H^5 O^4 Ca + 3 HO$. — Ce sel cristallise en belles aiguilles soyeuses. On le prépare comme le sel de baryte. Il perd 2 équivalents d'eau à 100 degrés.

Le *dinitro-éthylate d'argent*, préparé par double décomposition avec le sel de baryte et le sulfate d'argent, est très-soluble dans l'eau et cristallise en petites paillettes fort peu stables. Lorsqu'on mélange des solutions concentrées de nitrate d'argent et de dinitro-éthylate de zinc, il se forme un précipité grenu, composé double de nitrate d'argent et de dinitro-éthylate d'argent dont la composition est représentée par la formule

$$AgO, AzO^5 + AgO, Az^2 C^4 H^5 O^3.$$

Dinitro-éthylate de cuivre, $2 (Az^2 C^4 H^5 Cu O^4) + HO$. — On le prépare par double décomposition avec le sulfate de cuivre et le dinitro-éthylate de baryte. La solution filtrée est pourpre et donne par l'évaporation dans le vide de belles aiguilles pourpres.

Le *dinitro-éthylate de magnésie*, $Az^2 C^4 H^5 O^4 Mg$, obtenu par la décomposition du sel de zinc, au moyen de la magnésie, forme des cristaux grenus qui fondent à 100 degrés et se dessèchent en une masse amorphe.

Le *dinitro-éthylate de soude*, $Az^2 C^4 H^5 O^4 Na$, a été préparé en décomposant le sel de chaux par le carbonate de soude, et en évaporant la solution filtrée au bain-marie. Lorsqu'on traite le résidu par l'alcool concentré, le dinitro-éthylate de soude se dissout, et la solution alcoolique, évaporée au bain-marie, donne de petites lames cristallines.

Produits de décomposition de l'acide dinitro-éthylique. — L'acide dinitro-éthylique, fort peu stable, se décompose, comme nous l'avons indiqué plus haut, avec une vive effer-

vescence lorsqu'on le met en liberté au moyen de l'acide sulfurique concentré. Pour étudier les produits de cette décomposition, on a traité le sel de chaux par l'acide sulfurique, et on a recueilli les gaz qui se sont dégagés. Le résidu renfermait du sulfate de chaux, du sulfovinate de chaux, du sulfate d'ammoniaque ou du sulfate d'éthylamine ; les gaz, qui formaient 30,6 pour 100 du poids du sel de chaux, renfermaient :

Bioxyde d'azote......	8,90
Protoxyde d'azote.....	60,65
Gaz oléfiant.........	24,24
Azote	6,21
	100,00

Action du zincométhyle sur le bioxyde d'azote. — Le bioxyde d'azote est absorbé beaucoup plus lentement par le zincométhyle que par le zinkéthyle, néanmoins l'absorption s'effectue et il se forme des cristaux incolores, combinaison de zincométhyle et de dinitrométhylate de zinc. Au contact de l'eau, cette combinaison se décompose instantanément en gaz oléfiant et en une solution de dinitrométhylate de zinc basique :

$$(Az^2 C^2 H^3 O^4 Zn + C^2 H^3 Zn) + HO$$
$$= Az^2 C^2 H^3 O^4 Zn, ZnO + C^2 H^3, H.$$

Dinitrométhylate de zinc, $Az^2 C^2 H^3 O^4 Zn$. — Une certaine quantité de la combinaison précédente, préparée à haute pression dans le digesteur en cuivre, a été décomposée par l'eau, et la solution obtenue, débarrassée de l'excès de zinc par un courant de gaz carbonique, a donné, par l'évaporation, de petits cristaux de dinitrométhylate de zinc.

Dinitrométhylate de soude, $Az^2 C^2 H^3 O^4 Na + 2 HO$. — Pour préparer ce sel, on a décomposé le sel de zinc par le carbonate de soude. Il cristallise et se dissout dans l'eau et

dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe, il brûle avec déflagration.

Il est difficile de se faire une idée bien nette de la constitution des acides dinitro-éthylique et dinitrométhylique. On peut les envisager comme dérivant d'un acide hypoazotique, à 2 équivalents d'azote (1), et dans lequel 1 équivalent d'oxygène serait remplacé par un radical alcoolique :

$$Az^2 \begin{cases} C^n H^{n+1} \\ O \\ O \\ O \end{cases}$$

On peut les envisager aussi comme de l'acide azoteux dans lequel 1 équivalent d'oxygène serait remplacé par un radical alcoolique, et un autre par du bioxyde d'azote :

$$Az \begin{cases} C^n H^{n+1} \\ Az\,O^2 \\ O \end{cases}$$

Je donne la préférence à cette dernière hypothèse.

Préparation de la Styracine; par M. Wöhler (2).

On fait digérer à 30 degrés le styrax avec 5 à 6 fois son poids de soude caustique étendue, jusqu'à ce que la partie insoluble soit devenue complétement incolore. On filtre ce résidu, on le lave, on le fait sécher, et on le dissout dans l'alcool un peu éthéré. Si cette solution est encore colorée, on la fait chauffer avec du charbon animal et on filtre. Au bout de quelque temps, elle donne des cristaux de styra-

---

(1) Ou plutôt d'une double molécule de bioxyde d'azote Az^2O^4. (A. W.)

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCIX, page 376 (nouvelle série, tome XXIII), septembre 1856.

cine incolore. En distillant la solution de soude qu'on a filtrée, on obtient le styrol; le résidu donne, par le procédé ordinaire, l'acide cinnamique.

Sur la préparation de l'Aluminium au moyen de la cryolite; par M. Wöhler (1).

On fond 7 parties de chlorure de sodium avec 9 parties de chlorure de potassium; on mélange cette masse, finement pulvérisée, avec son poids de cryolite sèche et en poudre. On introduit ce mélange par couches, avec des disques de sodium, dans un creuset de terre bien sec. Pour 50 grammes de mélange salin, on prend 8 à 10 grammes de sodium. Le creuset est chauffé rapidement dans un fourneau à vent. Au moment où la réduction s'opère, on entend un bruissement, et il se dégage du sodium qui brûle avec flamme. On chauffe ensuite pendant un quart d'heure pour faire entrer la masse en fusion complète, et puis on laisse refroidir. En cassant le creuset, on trouve généralement l'aluminium en un seul culot, bien formé, blanc et à surface cristalline.

Dans les essais faits avec 100 grammes du mélange les culots pesaient de $2^{gr},3$ à $2^{gr},4$. On obtient donc environ le tiers de l'aluminium que renfermait la cryolite.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCIX, page 255 (nouvelle série, tome XXIII) août 1856.

...des butyrique, propionique, acétique et formique ...eaux minérales de Brükenau, en Bavière ; par M. Scherer (1).

...minérale de Brükenau, en Bavière, est une eau ... ne des sources est en outre ferrugineuse.

...136gr de cette eau minérale, d'ailleurs très-peu char... de sels, ont été réduits en un petit volume par l'évaporation, et l'eau mère a été distillée avec de l'acide sulfurique. Le liquide distillé, acide, ayant été saturé par la baryte, on a obtenu par l'évaporation 0gr,316 de sels de baryte qui ont été traités par l'alcool à 85 pour 100 ; celui-ci a laissé un résidu de 0,170 qui possédait tous les caractères du formiate de baryte. Les sels de baryte solubles dans l'alcool se desséchaient par l'évaporation en une masse gommeuse. On en a préparé une plus grande quantité, et on a décomposé la solution alcoolique par du sulfate d'argent. La solution alcoolique des sels d'argent à acides organiques a laissé déposer successivement un mélange d'acétate et de propionate d'argent, et du butyrate d'argent.

Sur quelques produits de transformation de l'Acide hypogéique ; par MM. Caldwell et Gössmann (2).

On a déjà indiqué dans un travail antérieur (3), le mode de préparation de l'acide hypogéique, c'est-à-dire de l'acide oléique particulier que renferme l'huile d'arachide.

Cet acide, dont la composition est représentée par la formule

$$C^{32}H^{30}O^{4},$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCIX, page 257 (nouvelle série, tome XXIII), septembre 1856.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCIX, page 305 (nouvelle série, tome XXIII), septembre 1856.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 230.

donne de l'acide sébacique par la distillation sèche. Lorsqu'on le soumet à l'action du gaz nitreux développé par un mélange d'acide nitrique et d'amidon, il se solidifie au bout de quelque temps et se transforme en un acide isomérique, l'acide gaïdique.

Ce corps, purifié par des cristallisations dans l'alcool, est incolore, cristallin, fusible à 38 degrés, et se prend par le refroidissement en une masse cristalline rayonnée. A une haute température il se volatilise; il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther, et se conserve sans altération à la température ordinaire. Il forme avec la soude un sel qui cristallise d'une solution alcoolique étendue en une masse lamelleuse. Le gaïdate de cuivre, $C^{32}H^{29}CuO^4$, préparé par double décomposition, est un sel bleu-verdâtre, difficilement soluble dans l'alcool dont il se dépose en une masse grenue et cristalline. L'éther gaïdique, préparé par le procédé ordinaire, est incolore, inodore, plus léger que l'eau, plus dense que l'alcool, qui le dissout assez difficilement. A une basse température il se dépose de sa solution alcoolique en une masse feuilletée cristalline. Il se solidifie à 9 ou 10 degrés, et se volatilise sans altération à une température élevée. Sa composition est représentée par la formule

$$C^{32}H^{29}(C^4H^5)O^4.$$

Sur la décomposition de l'Acide urique dans l'économie;
par M. C. Neubauer (1).

En administrant à des lapins de l'acide urique, M. Neubauer a vu la quantité d'urée augmenter d'une manière très-sensible dans l'urine de ces animaux. Voici les résultats de quelques expériences qu'il a faites à ce sujet.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCIX, page 206.

Pour 2 à 3 grammes d'ac. urique ingérés	3,9 gr	d'urée en 24 h.
Pour 2 à 3 grammes................	4,0	»
Sans acide urique....................	2,5	»
Idem......................	2,4	»
Idem......................	2,1	»
Idem......................	2,2	»
Pour 2 à 3 grammes d'acide urique....	4,2	»

M. Neubauer a constaté en outre que, sous l'influence de l'hypermanganate de potasse, l'acide urique se dédouble en acide carbonique, en acide oxalique, en urée, en allantoïne et en un acide azoté sirupeux, peut-être l'acide allanturique de M. Schlieper.

Sur les combinaisons du Tétraméthylammonium avec l'iode et avec le chlorure d'iode; par M. C. Weltzien (1).

Lorsqu'on ajoute à une solution d'iodure de tétraméthylammonium une solution alcoolique d'iode, en quantité insuffisante pour former le penta-iodure, antérieurement décrit, il se forme, indépendamment de ce composé, une certaine quantité de tri-iodure de tétraméthylammonium. En évaporant la solution, on obtient d'abord du penta-iodure, puis un mélange de penta-iodure et de tri-iodure dont on sépare les cristaux par le triage. On les purifie en les dissolvant séparément dans l'eau.

Le tri-iodure de tétraméthylammonium $AzMe^4I^3$ cristallise en prismes rhomboïdaux colorés en violet, très-brillants, plus solubles dans l'alcool que les cristaux du penta-iodure, qui forment des tables.

Indépendamment de ces combinaisons du tétraméthylammonium, il en existe plusieurs autres qui renferment à la fois de l'iode et du chlore.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCIX, page 7 (nouvelle série, tome XXIII), juillet 1856.

En faisant réagir le chlore sur une solution d'iodure de tétraméthylammonium, on obtient de l'iodochlorure de tétraméthylammonium $AzMe^4\left\{\begin{matrix}I\\Cl^5\end{matrix}\right\}$. Ce corps forme une solution incolore et perd du chlore lorsqu'on l'évapore au bain-marie. Il se transforme dans cette circonstance dans le composé $AzMe^4\left\{\begin{matrix}I\\Cl^3\end{matrix}\right\}$, qui prend également naissance lorsqu'on fait réagir le chlorure d'iode sur l'iodure de tétraméthylammonium. L'eau chaude dédouble ce dernier produit en iodopentachlorure et en iodobichlorure de tétraméthylammonium :

$$3\,AzMe^4\left\{\begin{matrix}I\\Cl^3\end{matrix}\right\} = AzMe^4\left\{\begin{matrix}I\\Cl^5\end{matrix}\right\} + 2\,AzMe^4\left\{\begin{matrix}I\\Cl^2\end{matrix}\right\}.$$

L'iodobichlorure de tétraméthylammonium $AzMe^4\left\{\begin{matrix}I\\Cl^2\end{matrix}\right\}$ cristallise en aiguilles penniformes d'un jaune de citron. Il est lui-même fort peu stable et se décompose partiellement lorsqu'on le dissout dans l'eau.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur la réduction aux unités mécaniques des mesures d'intensité des courants ;

par MM. Wilhelm Weber et Kohlrausch (1).

On mesure l'intensité des courants par leur action électromagnétique, leur action chimique, et quelquefois par leur action électrodynamique, que l'on sait être proportionnelles; mais en général on se contente d'employer celui de ces trois procédés qui paraît le plus approprié aux expériences que l'on a en vue pour comparer les intensités d'une série de courants, sans s'inquiéter d'obtenir des mesures absolues, fondées sur un système d'unités défini indépendamment des appareils particuliers dont on fait usage. M. W. Weber s'est beaucoup occupé de l'établissement de ces mesures absolues, et il a proposé un système d'unités analogue au système d'unités introduit par Gauss dans la mesure des actions magnétiques.

---

(1) *Mémoires de la Société royale des Sciences de Saxe*, tome V, page 221, année 1856. Ce Mémoire forme la quatrième série des recherches que M. W. Weber a publiées depuis dix ans sous le titre d'*Elektrodynamische Maassbestimmungen*. Les trois premières séries ont paru antérieurement à l'époque où nous avons été chargé de rendre compte dans ces *Annales* des travaux publiés à l'étranger, et forment un corps d'ouvrage trop étendu pour qu'il nous fût possible de l'analyser sans sortir des limites de cette publication. (V.)

On sait que d'après Gauss l'*unité de fluide magnétique* est la quantité de fluide qui, étant concentrée en un point et agissant sur une quantité égale de même fluide pareillement concentrée en un point et placée à l'unité de distance, exerce une répulsion égale à l'unité de force. (L'unité de distance et l'unité de force adoptées par Gauss sont le millimètre et le milligramme.) (1)

L'*unité d'intensité électromagnétique* proposée par M. Weber est l'intensité du courant qui, traversant un conducteur circulaire dont l'aire est égale à l'unité de surface, et agissant sur un aimant dont le moment magnétique est égal à l'unité, placé à une très-grande distance, de façon que son axe soit parallèle au plan du conducteur circulaire et que son milieu se trouve sur la perpendiculaire à ce plan menée par le centre du conducteur, donne naissance à un couple dont le moment est égal à l'unité divisée par le cube de la distance du milieu de l'aimant au centre du conducteur.

L'*unité d'intensité électrodynamique* est l'intensité du courant qui, traversant un conducteur circulaire dont l'aire est égale à l'unité, et agissant sur un courant égal, qui traverse un autre conducteur circulaire égal au précédent, placé à une très-grande distance, de manière que son plan soit perpendiculaire à celui du premier conducteur et que l'intersection des deux plans soit un diamètre du premier conducteur, donne naissance à un couple dont le moment est égal à l'unité divisée par le cube de la distance des centres des deux conducteurs.

L'unité d'intensité électromagnétique est à l'unité d'intensité électrodynamique comme $\sqrt{2}$ est à 1. En d'autres termes, si l'on connaît le nombre qui exprime l'intensité

---

(1) *Voyez* le Mémoire de Gauss sur la *Mesure absolue de l'intensité du magnétisme terrestre*, traduit dans le LV[e] volume de la 2[e] série de ces *Annales*.

électromagnétique absolue d'un courant, on obtiendra l'intensité électrodynamique absolue du même courant en divisant ce nombre par $\sqrt{2}$ (1).

L'*unité d'intensité électrochimique* est l'intensité du courant qui, traversant un voltamètre, décompose pendant l'unité de temps l'unité de poids d'eau ou une quantité équivalente d'un électrolyte quelconque.

L'unité d'intensité électrochimique est à l'unité d'intensité électromagnétique comme 106,66 est à 1 (2).

Dans les nouvelles recherches qu'il a exécutées de concert avec M. Kohlrausch, M. Weber s'est proposé de ramener à des unités analogues la mesure de l'électricité libre positive ou négative, et de déterminer au moyen de ces unités la quantité absolue d'électricité qui traverse pendant l'unité de temps une section quelconque d'un conducteur qui est le siége d'un courant d'intensité égale à l'unité (définie comme il vient d'être dit). Cette détermination permet seule d'établir une comparaison entre l'électricité statique et l'électricité dynamique, et, par exemple, de définir avec précision la quantité d'électricité nécessaire pour décomposer un gramme d'eau. Toutes les recherches entreprises jusqu'ici afin de mesurer cette quantité étaient vicieuses par le choix de l'unité, qui n'était définie que par des conditions mal déterminées et impossibles à reproduire d'une manière constante. On prenait en effet pour unité la charge d'une bouteille de Leyde de dimensions données, se déchargeant par étincelle dans des conditions données, et il est clair que cette unité dépendait de diverses circonstances très-variables et très-difficiles à définir, telles que la nature du verre des bouteilles, l'état de poli plus ou moins parfait des con-

---

(1) *Voyez* la 1re et la 2e série des *Elektrodynamische Maassbestimmungen* de M. Weber.

(2) *Voyez* le volume publié en 1840 des *Resultate aus den Beobachtungen des magnetischen Vereins*.

ducteurs entre lesquels se produisait la décharge. Toutes les expériences s'accordaient à prouver que la quantité d'électricité nécessaire à la décomposition d'un gramme d'eau était susceptible de charger à saturation un nombre prodigieusement grand de bouteilles de Leyde de dimensions ordinaires, mais aucune ne donnait une véritable mesure de cette quantité (1).

La méthode de M. Weber a consisté, comme celle de plusieurs de ses prédécesseurs, à comparer l'impulsion donnée à l'aiguille d'un galvanomètre par la décharge de l'électricité libre accumulée sur un conducteur déterminé, avec l'impulsion donnée par un courant électrique connu agissant sur l'aiguille pendant un temps très-court et connu; le principal perfectionnement a été dans la mesure de la quantité de l'électricité libre, que M. Weber a rapportée le

(1) Les expériences les plus récentes relatives à cette question sont celles que M. Buff a publiées en 1853 dans un Mémoire sur une boussole des tangentes à long fil, qui est inséré au tome LXXXVI des *Annales de Chimie et de Pharmacie*. M. Buff a fait agir l'électricité ordinaire d'une machine sur l'aiguille d'une boussole à très-long fil en faisant communiquer avec le sol, par l'intermédiaire du fil de la boussole, l'armature externe d'une bouteille de Lane dont l'armature interne communiquait avec le conducteur de la machine. La distance des deux boules de la bouteille électrométrique étant peu considérable et le mouvement de la machine assez rapide, les étincelles se succédaient à des intervalles très-rapprochés et le fil de la boussole était le siége, sinon d'un courant constant, du moins d'un courant périodiquement variable susceptible de produire une déviation à peu près constante de l'aiguille. L'intensité moyenne de ce courant pouvait être regardée comme mesurée par la tangente de la déviation; M. Buff s'en était assuré en faisant varier la distance explosive de la bouteille et la vitesse de rotation de la machine; la tangente de la déviation avait varié proportionnellement au produit de la distance explosive par le nombre des étincelles en un temps donné. Il ne restait donc qu'à déterminer l'action électrochimique d'un courant voltaïque produisant sur l'aiguille de la boussole la même déviation que le courant d'électricité ordinaire dont il vient d'être parlé. M. Buff a reconnu ainsi que la quantité d'électricité nécessaire pour décomposer un équivalent (9 milligrammes) d'eau était suffisante pour charger 45480 bouteilles de 25 décimètres carrés de surface, de telle façon qu'elles se déchargent spontanément par une étincelle produite entre deux boules de 25 millimètres de diamètre, distantes de 100 millimètres.

premier à des unités convenablement définies. L'*unité de fluide électrique* choisie par ce physicien est la quantité qui, étant concentrée en un point et agissant sur une quantité égale de même fluide, pareillement concentrée en un point et placée à l'unité de distance, exerce une répulsion égale à l'unité de force. Pour rapporter les mesures à cette unité, on décharge à travers le fil d'un galvanomètre une bouteille de Leyde fortement chargée, en ayant soin d'interposer dans le circuit une longue colonne d'eau, de manière que la décharge ait une durée sensible et parcoure réellement toutes les spires du fil galvanométrique, sans passer d'une spire à l'autre sous forme d'étincelle; mais avant d'effectuer cette décharge, on a soin de toucher l'armature interne de la bouteille de Leyde avec une grande sphère métallique qui lui enlève une fraction de sa charge, connue par des expériences antérieures. On se sert de cette sphère pour charger les boules de la balance de Coulomb, et la mesure de la torsion nécessaire pour maintenir ces deux boules à une distance donnée permet d'obtenir la valeur de la charge de ces boules rapportée à l'unité précédemment définie, pourvu qu'on connaisse par des expériences antérieures le moment du couple de torsion correspondant à un angle donné. Si, de plus, on sait suivant quel rapport l'électricité se partage entre la grande sphère et la boule fixe de la balance de torsion, on déduira de cet ensemble d'expériences la mesure de la charge de la bouteille de Leyde, exprimée au moyen de l'unité précédente. Il ne restera donc qu'à déterminer l'intensité et la durée d'un courant voltaïque qui, en traversant le fil du galvanomètre, donne à l'aiguille aimantée la même impulsion que la décharge de la bouteille de Leyde. Cette dernière recherche ne sera qu'une application des méthodes développées par M. Weber dans ses précédents Mémoires.

Nous allons maintenant décrire avec quelques détails l'exécution des diverses parties de l'expérience.

Premièrement *on mesure la fraction de la charge de l'armature interne d'une bouteille de Leyde que cette armature communique à une sphère métallique qui est mise en contact avec elle.* A cet effet, on met en communication l'armature interne de la bouteille de Leyde avec un électromètre des sinus (1) et on mesure de la sorte la densité de l'électricité libre sur cette armature. On supprime la communication avec l'électroscope et on touche quatre fois l'armature interne avec la sphère métallique, en ayant soin de décharger entièrement la sphère après chaque contact, puis, au moyen de l'électroscope, on mesure de nouveau la densité de l'électricité libre sur l'armature. De la diminution des densités, il est facile de conclure le rapport suivant lequel la charge de la bouteille se partage entre la sphère et l'armature. Pour plus d'exactitude, on recommence immédiatement la même série d'opérations, et on obtient autant de déterminations de ce rapport qu'on le juge nécessaire. D'ailleurs ces opérations successives permettent de corriger l'effet de la déperdition de l'électricité. MM. Weber et Kohlrausch se sont servis d'une sphère métallique de $159^{mm},46$ de diamètre et d'une bouteille de Leyde dont ils ne donnent pas les dimensions. L'électricité de l'armature interne se partageait entre l'armature et la sphère au moment du contact dans le rapport de 1 à 0,03276.

Ensuite *on mesure simultanément l'impulsion communiquée à l'aiguille du galvanomètre par la décharge de la batterie et l'action qui s'exerce entre les boules de la balance de torsion chargées d'une fraction connue de l'électricité de la bouteille.* A cet effet, on charge la bouteille et à un instant déterminé on en touche l'armature interne avec la sphère métallique. On touche immédiatement cette sphère avec la boule fixe de la balance de torsion ; on porte

(1) *Voyez* le Mémoire de M. Riess sur cet instrument dans ces *Annales*, cahier d'avril 1856.

cette boule dans la balance, et l'un des observateurs effectue les opérations nécessaires à la détermination de la répulsion qui s'exerce entre la boule fixe et la boule mobile, entre lesquelles la charge de la boule fixe s'est partagée. L'autre observateur s'occupe de l'observation des effets galvanométriques. Trois secondes après l'instant du contact de la grande sphère et de l'armature interne de la bouteille, il décharge cette bouteille à travers le circuit composé du fil galvanométrique et d'une longue colonne d'eau, et il observe l'impulsion initiale communiquée à l'aiguille (1).

Dans les expériences de M. Weber, le diamètre de la boule fixe de la balance de torsion était de $11^{mm},537$. En appliquant les formules données par M. Plana pour le partage de l'électricité entre deux sphères qui se touchent, on a trouvé que la boule fixe devait se charger d'une quantité d'électricité qui était à la quantité demeurée sur la grande sphère dans le rapport de 0,0079377 à l'unité. Il suit de là que la charge e de la boule fixe était à la charge E' de l'armature interne de la bouteille, considérée à l'instant du contact avec la grande sphère, dans le rapport de 1 à 3876.

Les deux boules de la balance étaient à très-peu près égales; le diamètre de la boule fixe était, comme il vient d'être dit, de $11^{mm},537$ et celui de la boule mobile de $11^{mm},597$. On pouvait donc admettre que la charge e de la boule fixe se partageait également entre les deux boules à l'instant où elles étaient mises en contact. Il en résultait une certaine déviation de l'aiguille, que l'on ramenait au moyen de la torsion à être un peu supérieure à 90 degrés. On attendait que, par suite de la déperdition, cette déviation fût exactement égale à 90 degrés, et on notait alors

(1) Il est à peine besoin de rappeler que cette impulsion se mesure par l'observation de l'image d'une règle divisée réfléchie par un miroir invariablement lié à l'aiguille.

l'heure et la torsion. La déperdition se continuant, on diminuait la torsion de façon que la déviation redevînt un peu supérieure à 90 degrés, et on notait de nouveau l'heure et la torsion à l'instant où la déviation reprenait exactement cette valeur. Quatre observations de ce genre permettaient de déterminer exactement la loi de la déperdition, et l'on s'en servait pour calculer la torsion qui aurait été nécessaire si l'on avait pu faire l'observation à l'instant même où l'on avait touché l'armature de la bouteille avec la grande sphère. La distance des centres des deux boules correspondant à une déviation de 90 degrés était de $112^{mm},05$ et par conséquent n'était pas tout à fait assez grande pour qu'on pût négliger les effets d'influence et prendre pour mesure de la répulsion le carré de la charge commune des deux boules divisé par le carré de la distance. Les formules de Poisson permettaient de calculer la distribution exacte de l'électricité à la surface des deux boules, et, en tenant compte de cette distribution, on trouvait pour la répulsion exercée la valeur $\frac{e^2}{4}\cdot\frac{1}{50331}$ (1). En multipliant cette quantité par la distance de l'axe du fil à la ligne joignant les centres des deux boules, on obtenait le moment de la force répulsive par rapport à l'axe, savoir :

$$\frac{e^2}{4}\cdot\frac{1}{50331}\cdot 51,5025 = \frac{e^2}{4}\cdot\frac{1}{977}.$$

Ce moment devait être égal au moment du couple de torsion. Par des expériences préalables on avait reconnu que la valeur absolue du moment de torsion s'obtenait en multipliant par 5061,48 l'angle de torsion exprimé en minutes (2). La quantité e se trouvait donc déterminée par

(1) Si l'on avait négligé l'influence réciproque des deux boules, la répulsion eût été exprimée par un nombre bien peu différent du précédent, savoir $\frac{e^2}{4}\cdot\frac{1}{50221}$.

(2) Ces expériences préalables avaient consisté à suspendre à l'extrémité

l'équation

$$\frac{e^2}{4} \cdot \frac{1}{977} = 5061,48\ \text{T},$$

T désignant la torsion exprimée en minutes.

La quantité E′ se déduit de là par la relation

$$E' = 3876\, e.$$

Pour en conclure la quantité E d'électricité qui restait dans la bouteille au moment où on l'a déchargée à travers le fil galvanométrique, c'est-à-dire trois secondes après l'instant du contact entre l'armature interne et la sphère, on a fait usage d'une méthode indiquée ailleurs par M. Kohlrausch (1), et qui a conduit à la relation

$$E' - E = 0,000641\ E'.$$

L'électricité de la bouteille traversait le fil du galvanomètre en un temps très-court par rapport à la durée d'une oscillation de l'aiguille. L'aiguille recevait donc une impul-

---

du fil des cylindres ou des disques de cuivre de poids et de dimensions connus, et à mesurer dans ces circonstances la durée des oscillations dues à la torsion.

Les déviations de l'aiguille de la balance étaient mesurées à l'aide d'un miroir suspendu au-dessous de l'aiguille qui réfléchissait dans une lunette l'image d'une règle divisée. On mettait le plus grand soin à déterminer d'avance la division de l'échelle qui correspondait à une déviation de 90 degrés. On peut voir, dans le Mémoire original, l'indication de ces expériences et la description de diverses particularités que présentait la construction de la balance. Nous signalerons seulement l'usage (déjà connu) d'une boule métallique plongeant dans l'huile pour arrêter promptement les oscillations, et nous ajouterons qu'afin d'éviter l'influence des agitations accidentelles, et surtout des courants d'air dus aux inégalités de température, toutes les observations ont été faites de nuit dans une chambre non chauffée.

(1) Cette méthode exige qu'on connaisse la loi suivant laquelle diminue la densité de l'électricité libre sur l'armature interne, par suite de la déperdition, lorsque l'armature externe communique avec le sol. L'électromètre des sinus permet de déterminer aisément cette loi. *Voyez* le Mémoire de M. Kohlrausch dans les *Annales de Poggendorff*, tome XCI.

sion indépendante de la durée du passage de l'électricité à travers le fil et simplement proportionnelle à la quantité d'électricité déchargée, la vitesse initiale résultant de cette impulsion. En effet, si l'on désigne par u cette vitesse initiale, par φ l'amplitude du premier écart de l'aiguille, par e^{λ} le rapport constant de deux écarts successifs, par π le rapport de la circonférence au diamètre, par t la durée d'une oscillation de l'aiguille, on a

$$\varphi = u \frac{t}{\pi} \frac{e^{-\frac{\lambda}{\pi} \operatorname{arc\,tang} \frac{\lambda}{\pi}}}{\sqrt{1 + \frac{\lambda^2}{\pi^2}}}.$$

D'autre part, si D est le moment du couple qui représenterait l'action exercée sur l'aiguille par un courant d'intensité égale à l'unité électromagnétique traversant le fil du galvanomètre, τ la durée pendant laquelle devrait agir ce courant pour donner à l'aiguille une vitesse initiale égale à u, et K le moment d'inertie de l'aiguille, on a

$$u = \frac{D\tau}{K};$$

par conséquent

$$(1) \qquad \varphi = \frac{D\tau}{K} \frac{t}{\pi} \frac{e^{-\frac{\lambda}{\pi} \operatorname{arc\,tang} \frac{\pi}{\lambda}}}{\sqrt{1 + \frac{\lambda^2}{\pi^2}}}.$$

La valeur de D dépend évidemment du moment magnétique de l'aiguille, des dimensions et de la forme du galvanomètre et de l'arrangement des fils; et la relation qui exprime cette dépendance peut se calculer numériquement au moyen des lois de l'électromagnétisme. Pour l'instrument de M. Weber, on avait, en appelant M le moment magnétique de l'aiguille,

$$(2) \qquad D = M \,.\, 262,1,$$

Enfin, en appelant F l'intensité magnétique horizontale, et θ le rapport de la force directrice terrestre FM à la force de torsion, on a

$$(3) \qquad \frac{\mathrm{FM}}{\mathrm{K}} = \frac{\pi^2}{t^2} \frac{1 + \frac{\lambda^2}{\pi^2}}{1 + \theta}.$$

La combinaison des équations (1), (2) et (3) permet de faire disparaître M, K et D, et l'on en conclut

$$\varphi = \pi . \frac{262,1}{\mathrm{F}} . \frac{\tau}{t} . \frac{\sqrt{1 + \frac{\lambda^2}{\pi^2}}}{1 + \theta} e^{-\frac{\lambda}{\pi} \operatorname{arc\,tang} \frac{\pi}{\lambda}},$$

équation qui pourra servir à calculer numériquement τ, si l'on a déterminé F et θ. La détermination de ces deux dernières quantités se fera d'ailleurs très-exactement par les méthodes indiquées dans le Mémoire de Gauss sur la mesure du magnétisme terrestre (1)

On peut donc déterminer la durée τ que devrait avoir un courant d'intensité égale à l'unité électromagnétique pour donner à l'aiguille la même vitesse que lui donne le passage rapide d'une quantité E d'électricité positive. Il suit de là que, lorsque ce courant traverse un fil, il passe, pendant un temps τ par une section donnée de ce fil, une quantité d'électricité égale à E, et comme le courant est constitué par le mouvement de quantités égales de fluide positif et négatif marchant en sens contraire, cela revient à dire que, pendant le temps τ, une section du fil est traversée dans un sens par une quantité $+\frac{\mathrm{E}}{2}$ de fluide positif et par une quantité

(1) Les équations mentionnées dans cet alinéa ont été démontrées par M. Weber dans ses Mémoires antérieurs. Les principes qui conduisent à ces démonstrations sont indiqués, d'après M. Weber, dans une Note de mes recherches sur les propriétés optiques des corps transparents soumis à l'action du magnétisme. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI.) (V.)

$-\frac{E}{2}$ de fluide négatif. Donc, pendant l'unité de temps, il passe par chaque section du fil une quantité de fluide positif égale à $+\frac{E}{2\tau}$ et une quantité de fluide négatif égale à $-\frac{E}{2\tau}$. La détermination du nombre $\frac{E}{2\tau}$ est précisément la solution du problème que MM. Weber et Kohlrausch se sont proposé.

Ces deux physiciens ont exécuté cinq séries d'expériences. Nous en réunissons les résultats dans le tableau suivant; τ est exprimé en secondes et E au moyen de l'unité définie dans ce Mémoire.

NUMÉROS de l'expérience.	τ	E	$\frac{E}{2\tau}$
1	0,0001194	36060000	151000000000
2	0,0001300	41940000	161300000000
3	0,0001568	49700000	158500000000
4	0,0001480	44350000	149800000000
5	0,0001589	49660000	156250000000

La moyenne des cinq valeurs de $\frac{E}{2\tau}$ est

155370000000.

Ainsi, par chaque section d'un conducteur traversé par un courant d'intensité égale à l'unité électromagnétique, il passe pendant l'unité de temps 155370 millions d'unités d'électricité positive et une quantité égale d'électricité négative marchant en sens contraire.

D'après le rapport établi par M. Weber entre l'unité électromagnétique et l'unité électrochimique, il faut 16573 billions d'unités d'électricité de chaque espèce pour

décomposer 1 milligramme d'eau. Il en faut neuf fois plus pour décomposer 9 milligrammes ou 1 équivalent d'eau. Cette quantité de fluide positif ($9.16537.10^9$), accumulée sur un nuage placé à 1000 mètres de la surface de la terre, et agissant sur une quantité égale de fluide contraire, située à la surface de la terre au-dessous du nuage, exercerait une attraction égale à 2268000 kilogrammes.

Le travail de MM. Weber et Kohlrausch se termine par une série de calculs et d'applications qu'il ne serait pas possible d'exposer sans revenir longuement sur les travaux précédents de M. Weber. Nous nous contenterons donc de renvoyer au Mémoire original.

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MAT Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	MIDI. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	3 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	6 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	9 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	MINUIT. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	THERMOM. Maxima.	THERMOM. Minima.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
1	753,65	9,2	8,9	753,15	12,7	12,5	753,87	14,3	13,3	753,32	12,2	13,2	753,91	10,0	10,2	752,56	8,6	9,0	14,9	7,9	Couv.; qq. éclaircies...	O.S.O tr.-fa
2	753,70	11,1	11,0	754,56	14,5	14,8	754,65	17,1	16,6	756,13	12,1	12,3	756,78	12,9	12,9	757,01	13,1	13,1	17,5	7,7	Nuages; vapeurs.......	O. tr.-faib.
3	757,96	13,8	13,6	757,18	16,3	16,0	756,10	17,4	17,1	755,79	14,5	14,7	755,60	14,4	14,2	755,15	14,0	13,9	17,8	10,9	Couvert	S E. faible.
4	754,98	15,9	15,4	754,64	20,2	20,1	754,46	22,0	21,2	754,71	18,0	18,1	754,79	15,9	16,1	755,03	14,1	14,3	22,4	8,2	Très-nuageux..........	S.E. ass. fo
5	755,33	16,6	15,7	755,16	20,2	20,4	754,40	21,3	20,7	754,83	18,1	18,2	755,07	15,0	15,2	755,13	13,8	14,0	21,9	12,9	Nuageux; cirrus.......	S E. faible.
6	753,36	15,9	15,3	754,34	20,5	20,1	753,08	20,9	20,6	753,97	17,5	17,3	754,17	15,5	15,7	754,34	14,3	14,5	22,0	11,4	Presque couvert.......	E.S E. faib
7	755,12	15,0	14,8	754,80	19,1	18,8	755,80	18,1	*18,0	754,43	16,4	16,4	755,86	14,7	*14,4	755,03	13,9	*13,9	19,2	12,2	Nuages; brouill. élevé.	S.S.O. t.-fa
8	757,34	13,6	13,7	756,88	18,7	18,1	757,86	17,6	»	758,22	14,5	14,4	758,93	12,5	13,0	758,99	11,7	12,1	18,9	11,8	Nuageux...............	S.E. tr.-fa.
9	760,41	12,5	12,3	760,61	13,5	13,7	760 41	13,4	15,4	761,26	14,7	14,9	76 ,72	13,5	13,9	761,96	12,0	12,4	15,7	10,8	Couvert; brouillard....	N. faible.
10	762,24	11,2	11,4	761,48	14,1	14,3	760,41	15,4	15,3	759,18	15,1	15,2	758,45	14,3	14,3	757,12	13,9	*14,0	15,7	10,4	Couvert...............	N.N.E. faib.
11	756,38	16,3	16,2	756,30	19,3	18,8	755,41	19,2	19,0	755,74	16,6	16,5	756,44	14,7	14,7	757,48	13,5	13,6	20,3	12,6	Très-nuageux..........	S. E. faible
12	760,32	15,2	15,1	760,96	16,2	16,0	760,99	17,7	17,1	761,62	13,1	15,0	762,22	12,9	13,4	762,58	11,9	12,3	18,1	12,7	Couvert...............	S.E. tr.-fa.
13	762,33	14,7	14,6	761,89	16,1	16,0	760 88	16,6	16,3	760,48	14,5	15,1	759,83	13,1	13,2	758,70	11,5	12,1	16,8	11,9	Couvert...............	E.N.E.faib
14	755,87	10,9	10,8	755,10	12,1	12,2	754,34	11,9	12,3	754,44	12,3	12,5	754,45	11,7	12,2	753,95	11,4	11,6	12,3	8,9	Couvert........	E.S.E.faib.
15	752,92	14,1	14,0	752,26	15,7	15,4	751,94	14,7	14,4	752,01	13,3	13,2	753,[illegible]7	11,9	*12,1	754,93	10,4	*10,6	16,3	11,4	Nuages; éclaircies.....	O fort
16	759,62	12,4	12,4	760,64	14,8	14,6	761,54	15,1	*14,7	763,02	13,1	*13,2	764,15	12,9	*12,8	764,81	12,8	12,9	15,4	10,0	Couvert; pluie.........	O. fort.
17	765,83	13,3	13,3	766,02	14,2	14,2	765,43	14,8	14,7	765,76	13,6	13,6	766,08	12,3	12,6	765,97	11,6	11,2	15,1	12,3	Couvert.......	E.N.E.as. fo
18	765,77	9,5	9,8	764,86	13,7	13,9	763,84	15,4	15,4	764,11	13,9	14,0	763,94	11,7	11,9	763,37	10,7	10,8	15,4	8,4	Beau; vapeurs.........	N E. faible.
19	762,70	8,5	8,7	761,79	11,7	11,8	760,74	15,2	15,2	761,01	13,1	13,5	761,28	11,0	11,2	760,95	9,4	9,8	15,3	7,8	Brouillard; éclaircies..	N.N.E.faib.
20	761,42	9,1	»	761,01	12,3	11,5	760,79	13,3	13,1	»	»	»	761,73	10,0	»	762,30	7,0	7,3	13,4	6,2	Couvert; brouillard....	E.N E. faib.
21	763,86	8,0	7,8	763,86	14,0	14,3	763,69	16,7	17,1	764,64	14,3	14,4	765,15	11,0	10,5	763,69	10,4	10,5	16,8	6,0	Beau; vapeurs.........	E. faible.
22	767,02	8,7	8,6	767,36	9,4	9,5	766,70	11,4	12,3	766,76	9,8	9,8	767,03	7,8	8,1	766,89	7,6	*7,7	11,8	7,3	Brouillard.............	E. tr.-faib.
23	766,87	7,2	7,2	766,63	8,6	8,4	765,81	9,8	9,4	765,78	8,0	8,3	765,99	7,9	7,7	766,08	7,6	*7,7	10,0	6,1	Brouillard....	E. tr.-faib.
24	*766,57	10,1	10,3	766,61	12,8	12,7	766,33	13,3	13,4	766,75	12,6	12,6	767,26	10,7	10,5	767,42	8,0	8,3	13,7	6,7	Couvert...............	N. E faible
25	*767,83	6,8	6,7	766,36	10,1	9,8	766,53	11,9	12,1	766,98	9,0	9,3	767,18	7,4	7,7	766,74	4,7	5,5	12,2	5,5	Beau...	N E. ass. fo.
26	767,03	4,1	4,0	766,01	7,7	7,7	764,94	10,5	10,3	[1]765,08	7,0	7,2	765,04	4,6	4,4	765,01	3,5	3,6	10,6	1,4	Nuageux; vapeurs	N.E. faible
27	763,65	4,9	5,0	763,17	8,8	8,5	764,52	11,6	11,5	764,94	9,0	8,9	765,79	6,8	7,5	765,32	2,8	3,0	11,9	1,6	Beau.......	E. tr.-faible
28	765,92	4,2	4,4	765,26	8,6	8,5	764,40	11,7	11,4	764,31	8,5	8,3	764,82	4,6	5,0	764,20	2,4	3,1	12,0	0,4	Beau; brouillard.	O.N.O. t.-fa
29	764,43	1,6	1,5	763,80	8,2	8,5	763,01	11,5	11,7	763,59	8,7	9,1	764,01	6,0	6,6	763,75	3,6	3,7	11,5	0,0	Beau..	E. faible
30	764,84	2,5	2,5	764,28	8,8	8,7	763,80	11,7	11,7	763,72	8,9	8,7	763,76	6,2	6,3	763,52	[illegible]	5,0	11,9	1,0	Beau.	E. faible.
31	764,18	4,1	4,3	764,13	10,0	10,0	764,09	12,7	12,5	764,60	10,1	10,4	765,25	8,2	8,4	765,58	7,6	7,8	12,9	2,0	Nuageux	E.S.E. faib.

(1) Observation faite à 6 h. 30m

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 28mm,93 ; terrasse, 26mm,88.

Nota. Les astérisques placés dans la colonne du thermomètre tournant indiquent que ce thermomètre était mouillé par la pluie.

SUR L'ÉTAT ÉLECTRIQUE INDUIT DANS UN DISQUE MÉTALLIQUE TOURNANT EN PRÉSENCE D'UN AIMANT (1);

PAR M. CH. MATTEUCCI.

INTRODUCTION.

Je décrirai dans ce Mémoire une série d'expériences à l'aide desquelles je suis parvenu à déterminer rigoureusement quel est l'état électrique développé par induction dans un disque métallique tournant en présence d'un aimant.

Il est connu de tout le monde qu'on doit à Faraday, après sa grande découverte de l'induction, d'avoir trouvé les courants induits dans le disque d'Arago et d'avoir démontré que ces courants augmentaient d'intensité avec la vitesse de rotation du disque, et dépendaient quant à leur direction du nom du pôle inducteur et du sens de la rotation du disque. Faraday avait conclu de ces expériences que les courants induits dans le disque tournant étaient toujours dirigés transversalement au sens du mouvement du disque.

MM. Nobili et Antinori, qui sont, après Faraday, les physiciens qui se sont le plus occupés à étudier les courants du disque tournant, ont tracé en quelque sorte la circulation de ces courants dans le disque.

En parcourant les Mémoires des physiciens que nous avons cités, on trouve souvent qu'on y fait mention de courants *de sens incertains et qui présentent des apparences compliquées*.

On verra, par la lecture de ce Mémoire, que tous ces phénomènes, considérés comme des anomalies ou des dé-

(1) Traduit des *Annali dell' Universita Toscana*, 1856.

fauts d'expérience, s'expliquent très-naturellement et sont une conséquence naturelle du véritable état électrodynamique du disque.

Méthode expérimentale.

En décrivant ma manière d'opérer, je n'insisterai que sur les différences qui existent entre cette méthode et celle suivie par les physiciens qui m'ont précédé dans ces expériences.

La différence principale, celle à laquelle je dois d'être parvenu à déterminer rigoureusement l'état électrodynamique du disque, consiste dans l'emploi des extrémités fixes du galvanomètre en contact du disque, extrémités qu'on peut déplacer et fixer à volonté en tous les points du disque.

Pour un certain nombre d'expériences, j'ai employé un disque de cuivre ou de lames d'étain qui avait $0^m,80$ de diamètre et qui tournait dans un plan vertical en face des pôles d'un grand électro-aimant placé horizontalement. Le plus souvent j'ai fait usage d'un disque de cuivre d'un diamètre beaucoup plus petit, et qui pouvait par conséquent être centré plus exactement sur l'axe de rotation. L'appareil que j'ai trouvé le plus utile dans ces expériences consiste en un disque de cuivre r, *fig.* 1, *Pl. II,* auquel je puis donner un mouvement uniforme de rotation qui a généralement trois tours par seconde. Les extrémités du galvanomètre dm, $d'm'$ consistent en deux ressorts de cuivre qui s'appliquent sur le disque. Ces deux ressorts sont fixés à deux manches de bois dur qui glissent dans deux pinces métalliques d, d' et peuvent se fixer à volonté dans ces pinces. Ces deux pinces d, d' se meuvent dans un anneau métallique cq concentrique au disque, et peuvent se fixer dans les différents points de cet anneau. Au-dessous du disque se trouvent établis verticalement deux électro-aimants e, e' qui peuvent être déplacés et fixés à différentes distances du disque. Il est essentiel que

le disque et les extrémités du galvanomètre soient maintenues parfaitement amalgamées; on peut s'assurer qu'en ayant cette précaution les courants thermo-électriques sont nuls ou à peine sensibles, surtout avec le disque de petit diamètre. Les dessins qui sont joints à ce Mémoire ont toutes leurs indications dans la proportion d'un tiers du vrai. Il est utile d'avoir un cadran du disque divisé à l'aide de lignes tracées avec une pointe d'acier dans de petits espaces carrés, de 5 millimètres de côté, et d'avoir à côté un disque tracé sur une feuille de papier, également divisé. De cette manière on peut rapporter sur le disque de papier les positions des extrémités du galvanomètre.

Description des expériences et des résultats généraux.

Supposons avoir fixé les extrémités du galvanomètre sur deux points quelconques du disque tournant d'une vitesse uniforme en présence d'un aimant, et attendons que l'aiguille du galvanomètre s'arrête à une certaine déviation : si alors on touche le disque avec les extrémités d'un large ruban de lames de cuivre ou d'étain, à proximité des extrémités du galvanomètre, on verra que la déviation de l'aiguille reste la même qu'auparavant. Il faut donc admettre que le fil du galvanomètre ne produit aucune modification sensible dans l'état électrique du disque tournant.

Nous décrirons maintenant l'expérience par laquelle on peut mettre en évidence l'état électrique du disque, ce qui n'a pu être fait par les physiciens qui m'ont précédé dans cette recherche. Fixons une des extrémités du galvanomètre, *fig.* 2, sur le centre *p* du disque tournant, et avec l'autre extrémité parcourons successivement tous les points du rayon *pi*, en passant par le point S qui tombe normalement sur l'axe du pôle placé au-dessous du disque et qui coupe le rayon *pi* à moitié. Tant que cette seconde extrémité reste en contact avec des points de ce rayon compris de *p* à S, les courants ont tous la même direction et augmentent

d'intensité jusqu'à un certain point qui est plus ou moins rapproché de S, suivant certaines circonstances que nous étudierons plus tard. Etant parvenu en contact du point S, le courant est absolument nul, et il reste ainsi quels que soient le nom du pôle et le sens de la rotation. En allant au delà du point S, vers le bord du disque, on a immédiatement des courants très-forts qui sont en sens contraire des courants obtenus précédemment. Le sens de ces courants reste le même en allant jusqu'au bord, et on trouve seulement une diminution d'intensité. On peut facilement représenter ces propriétés du disque par une courbe dont les ordonnées sont, *fig.* 3, les forces des courants, et les abscisses sont les intervalles entre les deux extrémités du galvanomètre. Si l'on répète cette même expérience en tenant toujours la même extrémité du galvanomètre en contact du centre, et l'autre sur les différents points d'un autre rayon quelconque *pfn*, *fig.* 2, on arrive au même résultat précédent, c'est-à-dire qu'on trouve un point de ce rayon au contact duquel il n'y a pas de courant et qui sépare des points à droite et à gauche, qui donnent des courants très-forts, mais en sens contraire. En renouvelant cette même recherche sur d'autres points du disque, les résultats trouvés sont les mêmes.

Il résulte donc de cette expérience fondamentale qu'il y a sur le disque tournant d'Arago, et à proximité du pôle inducteur, une série de points entre lesquels et le centre du disque on ne trouve pas de courants, et qui jouissent tous, relativement l'un à l'autre, de cette même propriété.

Evidemment ces résultats sont analogues à ceux que MM. Kirchoff et Smaasen avaient déduits à priori en appliquant la théorie de Ohm au cas d'une lame métallique très-étendue touchée en deux points par les électrodes d'une pile, et qui avaient été vérifiés par les expériences de ces deux physiciens, et par les miennes dans mon *Mémoire sur la conductibilité de la terre*.

Nous appellerons désormais *lignes d'égale tension* celles qui jouissent de la propriété de ne pas donner des courants entre leurs points : il ne peut donc y avoir aucun mouvement d'électricité entre les différents points de ces lignes qui doivent être traversées normalement par les filets électriques.

Il nous restait après cela à déterminer rigoureusement la forme des lignes d'égale tension du disque, afin de pouvoir connaître son véritable état électrique et être ainsi amené à établir la forme de ces circuits électrodynamiques fermés qui restent en quelque sorte fixes dans l'espace, en se reproduisant successivement par l'action inductrice du pôle dans les différents points du disque tournant.

Entre les différentes lignes d'égale tension du disque, il y en a deux qui méritent particulièrement d'être signalées. Considérons d'abord le cas du disque, *fig.* 2, qui tourne en présence de deux pôles de nom contraire, placés avec leurs axes à égale distance du centre et vis-à-vis la moitié du rayon. Le diamètre *lpm*, perpendiculaire à la droite qui joint les deux pôles et qu'on appelle *ligne axiale*, est formé d'une série de points entre lesquels on n'a pas de courant électrique. Mais ce diamètre n'est pas seulement une ligne d'égale tension ; ce diamètre est une ligne d'un état électrique nul, et qu'on peut appeler *neutre* ou d'*inversion*, parce qu'elle sépare le disque en deux régions distinctes, ayant des états électriques contraires. Nous appellerons positif l'état électrique des points du disque qui transmettent le courant du disque au fil du galvanomètre, et négatif celui des points qui reçoivent le courant du fil du galvanomètre. Le disque qui tourne en présence de deux pôles de nom contraire est partagé, par la ligne neutre *lpm*, en deux parties égales qui ont des états électriques opposés : chacune des ces parties est également partagée, par une ligne neutre, en deux régions qui ont un état électrique contraire. Ces deux régions existent également dans le cas

d'un seul pôle inducteur, *fig.* 4. Nous verrons ensuite que la seule différence qui existe entre ce cas et celui de deux pôles, consiste en cela que les lignes d'égale tension, dues à l'induction d'un pôle, se distribuent dans tout le disque; tandis qu'avec deux pôles, ces lignes s'arrêtent et se replient sans jamais outre-passer la ligne neutre qui est normale à la ligne axiale. Nous avons déjà décrit l'expérience avec laquelle on détermine la forme de la ligne neutre qui appartient à chaque pôle. On fait cela en ayant une extrémité du galvanomètre sur le centre, et l'autre sur le point qui est normal à l'axe de l'aimant; on change de place avec cette seconde extrémité, et on parvient ainsi à tracer une courbe fermée à peu près circulaire et qui a dans tous ces points un état électrique nul, et qui sépare en conséquence des régions qui ont un état électrique contraire. Sans nous arrêter aux considérations par lesquelles on pourrait déduire que l'état électrique des points de cette ligne est nul, nous préférons démontrer expérimentalement cette propriété. D'abord, on prouve facilement qu'il n'y a pas de courant entre tous les points de cette ligne et ceux de la ligne neutre qui se forme dans le cas de deux pôles et qui passe par le centre du disque en coupant la ligne polaire à moitié; ces deux lignes ont donc le même état électrique, et il est naturel de supposer que l'état électrique de cette seconde ligne est nul. L'expérience la plus directe se fait de la manière suivante : Je prends le grand disque de cuivre ou de lames d'étain ayant $0^m,80$ de diamètre et je place normalement à ce disque, et à la distance de quelques millimètres, le pôle d'un électro-aimant qu'on choisit d'un petit diamètre et long à peu près de 2 mètres. Supposons que ce pôle soit placé en face de la moitié du rayon du disque ou plus près du bord; supposons encore qu'on ait déjà déterminé la ligne circulaire neutre qui passe par le centre du disque et par le point qui est la projection du pôle. En plaçant les deux extrémités du galvanomètre,

tenues à la distance de quelques centimètres entre elles, aussi loin que possible du pôle magnétique, on ne trouve pas de courants induits, comme cela doit arriver, parce que la diffusion des états électriques induits ne peut s'étendre à une si grande distance du pôle. Ajoutons encore qu'on arrive au même résultat en laissant une des extrémités du galvanomètre à une très-grande distance du pôle et en portant l'autre en contact de tous les points de la ligne neutre circulaire. Concluons donc que l'état électrique des points de cette ligne est nul.

Passons maintenant à l'étude des états électriques de nom contraire des deux régions du disque qui sont séparées par la ligne circulaire neutre et dues à l'action inductive d'un pôle. On procède dans cet examen comme on l'a fait pour trouver les lignes neutres, ou bien comme on fait dans une recherche semblable sur la lame métallique qui communique aux deux électrodes d'une pile. Pour cela, on tient fixe une des extrémités du galvanomètre sur un point quelconque du disque, tandis qu'avec l'autre on cherche le point avec lequel il n'y a pas de courant : à droite et à gauche de ce point les courants induits seront de sens contraire. La réunion des points qui ont le même état électrique, et entre lesquels il ne peut y avoir de courant, forment une ligne d'égale tension. Dans le disque tournant, et précisément dans les deux régions d'état électrique contraire, *fig.* 4 et 5, on peut tracer un grand nombre de ces lignes, dont plusieurs sont des courbes fermées et à peu près circulaires, et d'autres ouvertes qui se replient vers le bord du disque et le coupent normalement. A mesure qu'on procède dans la recherche des lignes d'égale tension dans l'intérieur des lignes circulaires trouvées avant, on en trouve d'autres qui ont à peu près la même forme et dont les centres placés sur la même ligne axiale sont très-rapprochés entre eux. On arrive ainsi à un très-petit cercle qui représente la ligne circulaire d'égale tension du plus petit

diamètre qui puisse être trouvé par l'expérience. Les dessins qui représentent ces lignes d'égale tension, *fig.* 4 et 5, sont analogues aux anneaux colorés, de la forme de ceux de la queue du paon, que Nobili obtint le premier sur les électrodes; ces anneaux représentent, en effet, par des couleurs, les lignes d'égale tension qu'on trouve avec le galvanomètre dans les expériences de Kirchoff.

La distance entre les deux tout petits cercles qui renferment les centres des lignes circulaires d'égale tension dépend du diamètre de l'aimant inducteur et de la distance de sa surface polaire au disque avec un barreau aimanté; s'il est mince et à une certaine distance du disque, les deux tout petits cercles sont très-rapprochés entre eux, et presque en contact avec la ligne neutre qui les sépare, tandis que leur distance augmente avec le diamètre du barreau et avec son rapprochement du disque.

Le mouvement de l'électricité ne pouvant avoir lieu entre les points des lignes d'égale tension, les filets électriques doivent couper normalement ces lignes; c'est donc l'œuvre d'un dessinateur de tracer des lignes normales à toutes les lignes d'égale tension, et qui représenteront les courants électriques du disque. Ces courants se réunissent, *fig.* 5, dans les deux petits cercles *a*, *b* qui renferment les centres des lignes circulaires d'égale tension. On parvient ainsi à tracer sur le disque deux circuits fermés, *fig.* 5, d'une forme à peu près elliptique, et qui se touchent entre eux le long de la ligne axiale sous la projection du pôle. J'ai vérifié directement avec l'expérience l'exactitude de ces conclusions. Après avoir déterminé, dans le cas d'un seul pôle inducteur, et tracé les lignes d'égale tension du disque, je tiens le disque en repos et je touche avec les électrodes d'une pile de 8 à 10 éléments de Grove les points *a* et *b*, *fig.* 5, qui sont les centres des deux plus petites lignes circulaires d'égale tension; j'ai trouvé ainsi que la distribution des états électriques ainsi formés dans

le disque était analogue à celui trouvé dans ce même disque tournant en présence du pôle magnétique.

Il était important de se faire une idée de l'intensité des courants induits dans des circonstances données. J'avais un disque de 184^{mm},10 de diamètre et de 2 millimètres d'épaisseur; la surface polaire de l'électro-aimant était à 1 millimètre de distance de la surface inférieure et plus rapprochée du disque. Ayant fixé les extrémités du galvanomètre dans deux points du disque pris au hasard, j'avais un courant fixe de 24 degrés à un galvanomètre à fil court, tandis que le disque tournait uniformément en faisant trois tours par seconde. Je laisse le tout en place, excepté que l'électro-aimant est supprimé et que le disque est laissé en repos. En mettant les deux électrodes d'une pile de 6 éléments de Grove en contact des centres de deux petits cercles d'égale tension, je n'ai qu'un courant dérivé de 5 degrés.

Pour nous représenter l'état électrique du disque tournant et l'action qui se développe entre les courants du disque et l'aimant, j'ai substitué au disque de cuivre un disque de bois couvert d'une couche de cire, sur lequel j'ai formé avec du fil de cuivre couvert de soie quatre circuits ayant la même forme que ceux trouvés sur le disque de cuivre, après avoir déterminé sur le disque de cuivre les lignes d'égale tension. Les extrémités de ce fil sont soudées aux deux anneaux d'un commutateur fixé sur l'axe du disque de manière qu'avec deux ressorts communiquant avec une pile et avec les deux anneaux, on peut faire passer le courant dans les quatre circuits et faire tourner le disque en même temps. Je suspends sur ce disque ainsi préparé une aiguille aimantée, comme dans l'expérience d'Arago, ou un aimant en forme de fer à cheval; la disposition de cette aiguille doit être la même qu'elle a dans l'expérience d'Arago. Il faut remarquer que dans cette disposition l'aimant est au-dessus du disque, tandis que dans les expé-

riences précédemment décrites, et qui ont servi à déterminer l'état électrique du disque, l'aimant était au-dessous du disque, ce qui renverse la direction des courants induits: toutes les autres circonstances restant les mêmes. En faisant passer un courant dans les circuits fixés sur le disque de bois, et en faisant tourner ce disque, on imite exactement le fait trouvé dans l'expérience fondamentale d'Arago.

Il nous reste à considérer quelques autres cas d'induction plus simples que celui du disque, afin de donner une analyse physique aussi générale que possible de tous ces phénomènes.

Substituons au disque un cylindre de cuivre, *fig.* 6, qui peut tourner autour de son axe placé verticalement, et imaginons d'avoir un aimant cylindrique normal à la surface du cylindre. Dans ce cas, la ligne neutre qui sépare les deux régions d'état électrique contraire, est un cercle parallèle aux bases du cylindre et qui est dans le même plan de l'axe de l'aimant. On trouve sur la surface du cylindre, en opérant comme nous l'avons dit sur le disque, des lignes d'égale tension : pour cela on tient une des extrémités du galvanomètre sur le centre d'une des bases du cylindre ou en contact de l'axe métallique de rotation, et on promène l'autre extrémité sur la surface du cylindre. Les lignes d'égale tension ainsi trouvées, on peut tracer les courants électriques qni parcourent le cylindre, et qui forment, comme pour le disque, deux circuits fermés l'un à droite, l'autre à gauche du pôle. Au lieu du cylindre métallique, nous pouvons prendre un cylindre de bois sur lequel on laisse un ruban de cuivre parallèle à l'axe et qui communique avec l'axe de rotation. On peut faire aussi une expérience analogue sur le disque, en substituant au disque entier un anneau *adfe*, *fig.* 7, qui communique avec une bande radiale *abc*. Si cette bande a une certaine largeur, par exemple le tiers ou le quart du disque entier, la dis-

tribution et l'intensité des états électriques induits ne diffère pas de ce qu'on trouve dans le disque. Mais les résultats changent lorsque la bande métallique n'a plus que 10 ou 12 millimètres de largeur ou encore moins; alors il n'y a plus de ligne neutre ou d'inversion, comme celle qu'on a avec le disque entier, et qui passe par la projection de l'axe de l'aimant, et on n'a plus les courants induits opposés en tenant une extrémité fixe au centre et en mettant l'autre d'un côté ou de l'autre de la projection de l'axe magnétique; les courants obtenus en tenant une extrémité du galvanomètre fixe sur le centre, et en se promenant avec l'autre en contact de tous les points de la bande radiale du centre jusqu'au bord, augmentent ainsi d'intensité et ont tous la même direction qui est celle de courants qu'on a du disque entier, en tenant une extrémité du galvanomètre sur le centre et l'autre en dehors de la projection du pôle vers le bord du disque. Si l'on veut obtenir des courants induits de signe contraire sur la bande métallique tournante en face de l'aimant, il faut avoir une extrémité du galvanomètre fixe sur la projection du pôle et porter l'autre extrémité tantôt à l'extérieur vers le bord, tantôt à l'intérieur vers le centre.

Le fait le plus simple et le plus général de tous ceux que nous avons décrits jusqu'ici est celui d'un fil métallique qui fait partie du circuit du galvanomètre, et dont une portion rectiligne se transporte en présence du pôle d'un aimant, comme si elle tournait autour d'une de ses extrémités. Le courant obtenu par ce mouvement du fil a la direction du courant obtenu sur la bande radiale du disque lorsqu'une extrémité du galvanomètre est fixe sur le centre, et l'autre dans les différents points de cette bande. Empressons-nous d'ajouter que les phénomènes électriques trouvés sur la bande métallique tournante en présence de l'aimant, ou dans le fil qui fait partie du circuit du galvanomètre, sont exactement les mêmes que ceux qu'on a en touchant cette bande ou le fil métallique avec les deux électrodes

d'une pile, de manière que le courant ait la même direction que le courant induit et en mettant les extrémités du galvanomètre dans les mêmes points dans les deux expériences. Nous savons, en effet, que si l'on a une des extrémités du galvanomètre fixe sur une extrémité de la bande et à une certaine distance de l'intervalle parcouru par le courant de la pile, tandis qu'avec l'autre extrémité du galvanomètre on se rapproche successivement de cet intervalle, on passe entre les électrodes et on va au delà ; le courant dérivé a dans tous les cas la même direction, et il n'y a de différence que dans l'intensité des courants, qui est variable suivant les lois des courants dérivés dans les circuits linéaires.

Ainsi donc l'état électrique du disque tournant en présence d'un pôle magnétique se déduit rigoureusement du fait, qui est le plus simple, d'un fil métallique qui se transporte en présence du même pôle, comme s'il était un rayon du disque : ce fil devient en ce moment le siége d'une force électromotrice instantanée, dont le courant se propage dans le disque suivant les lois générales de la propagation de l'électricité dans une lame métallique.

Cas particuliers.

Nous avons examiné l'état du disque, et par conséquent la forme des lignes neutres et de celles d'égale tension, en ayant le pôle inducteur plus ou moins éloigné du centre du disque. Dans les expériences que nous avons rapportées, la projection du pôle tombe sur la moitié du rayon, *fig.* 4, et la ligne SE*p*O représente la ligne neutre. Pour plus d'exactitude, il faut s'imaginer que cette ligne et les lignes circulaires d'égale tension ne sont pas exactement des cercles, mais des cercles comprimés en forme de poires qui ont leurs bases vers le centre du disque pour la région interne, et vers le bord pour la région extérieure. Dans le cas, *fig.* 8, où la projection du pôle tombe sur le bord du disque, ou très près du bord, la ligne neutre ponctuée EO n'est plus

une ligne courbe fermée, et au lieu de passer par la projection du pôle, elle est dans l'intérieur et se replie normalement au bord du disque. Nous n'avons qu'une remarque à faire sur le cas du disque en présence de deux pôles de nom contraire placés à égale distance du centre. La ligne circulaire SENO, *fig.* 5, qui passe par la projection des deux pôles, tracerait la ligne neutre; mais les états électriques qu'on trouve à proximité du diamètre, qui est aussi une ligne neutre et qui coupe normalement la ligne axiale, sont si faibles, qu'il est difficile de décider si, au lieu de cette ligne neutre, il n'y a pas plutôt deux lignes circulaires qui se touchent dans le centre comme dans le cas des deux pôles agissant séparément. On peut s'imaginer d'avoir plusieurs couples de pôles magnétiques de noms contraires dont les projections tombent à égale distance du centre et qui seraient ainsi distribuées sur un cercle concentrique au disque. De cette manière, il se forme toujours entre deux pôles rapprochés, qui sont de nom contraire, une ligne neutre diamétrale qui partage à moitié l'arc tiré entre eux, et les systèmes des lignes d'égale tension dus à chaque pôle. On voit par là que l'état électrodynamique tend à devenir nul à mesure qu'on augmente le nombre des pôles inducteurs alternativement de nom contraire et disposés comme on l'a décrit.

Considérons en dernier lieu le cas de deux, quatre ou six pôles du même nom qui agissent sur le disque. Il n'y a plus alors de ligne diamétrale neutre qui sépare les systèmes des lignes d'égale tension dus à chaque pôle : au contraire, *fig.* 9 et 10, les lignes neutres de chaque pôle s'unissent entre elles, donnant lieu à une courbe fermée et concentrique au disque, qui s'approche d'autant plus d'un cercle parfait, qui a pour centre le centre du disque, que le nombre de ces pôles est plus grand. On peut réaliser pratiquement ce cas avec un gros solénoïde ou avec un électro-aimant creux, formé d'une série de cylindres de fer

doux ou avec un aimant cylindrique quelconque. Les lignes d'égale tension sont dans ce cas, soit dans la région interne, soit dans l'externe, des cercles parfaits dont le centre est celui du disque, et la ligne neutre qui passe par la projection du pôle sépare les deux régions, l'interne et l'externe, qui ont un état électrique contraire. Voici donc le cas des courants dirigés suivant les rayons du disque, qui est aussi celui de l'induction que j'ai appelée *axiale*. L'analyse expérimentale des phénomènes électriques du disque tournant en présence de plusieurs pôles magnétiques du même nom nous a conduit pas à pas à l'induction axiale. Nous avons déjà (*voir* MATTEUCCI, *Cours spécial sur l'induction. le magnétisme de rotation, etc., etc.*, Leçon II) longuement étudié ce cas important d'induction, et nous sommes bien loin de croire d'en avoir donné la théorie avec l'analyse que nous venons d'en faire. Bornons-nous ici à dire que ce cas d'induction se vérifie dans un circuit qu'on appelle ouvert, sans qu'il y ait variation dans la distance absolue entre l'aimant et tous les points du circuit induit, et à la seule condition que la partie mobile de ce circuit tourne autour d'un axe, ce qui produit le renouvellement continuel des points de contact entre la portion mobile et la portion fixe du circuit. Nous n'avons plus que quelques mots à ajouter sur l'état électrique induit dans le disque ou dans une lame métallique fixe par le rapprochement ou l'éloignement d'un aimant, ou en général par la variation dans la force inductrice. Nous savons qu'en faisant cela il y a des attractions ou des répulsions développées et dues à l'action réciproque de l'aimant et des courants induits dans le disque; nous savons aussi que dans ce cas, comme dans tous les cas connus d'induction, il y a une relation constante, que Nobili avait d'abord entrevue et que M. Lenz a généralisée, entre les mouvements ainsi développés et ceux qu'il faudrait imprimer à l'aimant ou au disque pour développer l'induction.

Dans le cas d'induction que j'appellerai *excentrique*, comme dans ceux de l'induction axiale, on trouve constamment une différence entre le disque tournant et le disque fixe; les lignes qui sont neutres et d'égale tension avec le premier sont les lignes des courants électriques avec l'autre, et *vice versâ*. Ainsi, dans le cas de deux pôles contraires placés à égale distance du centre du disque fixe, la ligne axiale est une ligne d'induction nulle, tandis que l'induction est la plus grande possible suivant le diamètre qui coupe normalement la ligne axiale. Lorsqu'un pôle seul agit sur le disque fixe, les courants induits sont circulaires et concentriques à l'axe de l'aimant, et on n'a qu'à couper radialement le disque et à faire communiquer les bords de la section avec les extrémités du galvanomètre, pour obtenir les courants induits à chaque variation du magnétisme.

L'influence très-grande qui est exercée par les sections radiales, et qui tend à diminuer l'intensité des forces développées entre l'aimant et le disque, prouve l'action réciproque qui s'exerce entre les piles élémentaires induites, et qui sert à exalter la force électromotrice de ces piles. Les lignes d'égale tension sont dans ce dernier cas représentées par les rayons du disque, de sorte que, lorsque le disque est continu, on ne doit pas obtenir de courants en posant les extrémités du galvanomètre sur deux points quelconques du disque dont le centre tombe sur l'axe de l'aimant.

C'est là, en effet, ce qu'on trouve avec l'expérience, lors même qu'on introduit dans les deux circuits, l'inducteur et l'induit, la double roue d'interruption pour augmenter les effets au galvanomètre. Il faut avoir soin, dans cette expérience, d'éviter l'action inductrice sur les fils du galvanomètre.

Influence de la vitesse de rotation du disque sur la distribution de l'état électrique induit.

Pour vérifier l'existence de cette influence, j'ai employé le grand disque de cuivre, qui a $0^{m},80$ de diamètre, qu'on fait tourner en présence d'un grand électro-aimant horizontal. Il est essentiel dans cette expérience que les extrémités du galvanomètre soient tenues bien fixes en contact du disque, et que celui-ci soit complétement amalgamé, pour diminuer autant que possible le développement des courants thermo-électriques. Une des extrémités du galvanomètre est fixe sur le centre du disque, et l'autre sur l'extrémité rapprochée du bord de la ligne neutre, qui est un diamètre vertical coupant à moitié la ligne axiale. Il est impossible dans cette disposition, et surtout avec le grand disque, d'éviter absolument le développement des courants thermo-électriques.

J'ai donc fait une première expérience sans l'action de l'électro-aimant et en donnant au disque des vitesses de rotation qui ont varié de deux à huit et dix tours par seconde, et j'ai ainsi déterminé avec exactitude le sens et l'intensité des courants thermo-électriques; dans une seconde série d'expériences semblables, j'ai opéré de la même manière, en ayant mis l'électro-aimant en activité.

En comparant les résultats obtenus, on déduit sans aucune incertitude *que la ligne neutre verticale, et par conséquent toutes les lignes d'égale tension se déplacent ou se transportent dans le sens du mouvement d'une quantité qui augmente avec la vitesse de rotation.* On voit dans la *fig.* 11 une ligne neutre ponctuée pour indiquer son déplacement.

J'ai pu vérifier ce même fait sur un petit disque de cuivre de 60 millimètres, fixé sur l'axe d'une machine de rotation. Ce disque tournait en présence de deux pôles ma-

gnétiques contraires, placés à égale distance de son centre Je détermine la ligne neutre circulaire qui passe par les projections des pôles, lorsque la vitesse de rotation est de dix à douze tours par seconde. En portant cette vitesse à vingt-cinq ou trente tours par seconde, j'ai trouvé que cette ligne neutre s'est resserrée d'une quantité petite, mais parfaitement distincte, *fig.* 11. Il résulte donc du fait de l'influence de la vitesse de rotation sur l'état électrodynamique induit dans le disque, que les espaces occupés par des états électriques d'une certaine tension et traversés par des courants correspondants, tendent à se dilater dans le sens du mouvement du disque. Du moment que l'axe du faisceau des courants induits par le pôle de l'aimant n'est plus dans la projection de ce pôle, on conçoit le développement d'une force normale au disque, qui est répulsive, puisque c'est la partie postérieure du faisceau électrodynamique qui par l'influence de la rotation empiète sous le pôle. Telle est l'explication de la composante répulsive trouvée par Arago en faisant agir le disque tournant sur l'extrémité d'une aiguille d'inclinaison.

Une fois démontrée l'influence de la vitesse de la rotation du disque sur la distribution des états électriques induits, il était naturel de rechercher si l'on n'aurait pas trouvé de différence dans cette influence en comparant des métaux d'une nature et d'un pouvoir conducteur très-différents entre eux. J'ai tâché de poursuivre avec tous les soins possibles cette recherche, qui me paraissait importante pour la théorie de tous les phénomènes du magnétisme de rotation. J'ai donc fait préparer deux disques du même poids et du même diamètre, l'un de cuivre pur, l'autre de bismuth pur; le diamètre de ces disques était de $0^{m},1185$, et le poids était de $304^{gr},7$. Chacun de ces disques pouvait être monté solidement sur l'axe d'une machine de rotation et recevoir deux vitesses très-différentes entre elles et suffisamment uniformes pendant quelques minutes; la vitesse

minimum était de 12 tours, et la plus grande était de 48 tours par seconde. L'aiguille aimantée était un barreau prismatique d'acier magnétisé à saturation avec un fort électro-aimant. Ce barreau était long de $0^{m},10575$ et pesait $21^{gr},50$.

Ce barreau était suspendu avec son centre sur le centre du disque par un faisceau de fils de cocon et faisait, sous l'influence de la terre seule, 28 oscillations en 68 secondes. La déviation fixe de l'aimant, due à l'influence du disque tournant uniformément, était lue sur un cadran à l'aide d'une lunette munie de son micromètre. Une couche de papier assez épaisse était interposée entre l'aiguille et le disque. J'ai fait deux séries d'expériences : 1° pour reconnaître si l'influence de deux vitesses restait à peu près la même en tenant le même disque à deux hauteurs différentes de l'aiguille ; 2° pour m'assurer si cette influence était la même pour les deux disques.

Voici les résultats de ces expériences :

Disque de cuivre à la hauteur de 31 millimètres du centre du barreau.

	Sinus de l'angle de déviation.
Vitesse maximum du disque (48 tours par sec.)..	0,358368
Vitesse minimum du disque (12 tours par sec.)..	0,087156

Disque de cuivre à la hauteur de 27 millimètres.

Vitesse maximum du disque.	0,675590
Vitesse minimum du disque.	0,182236

Ces deux résultats sont suffisamment d'accord entre eux et prouvent, ce qui était déjà connu, que l'intensité de la force développée entre le disque tournant et l'aimant augmente avec la vitesse de rotation du disque, et de plus que cet accroissement se vérifie approximativement avec la

même loi, à des distances différentes entre l'aiguille et le même disque.

J'ai substitué au disque de cuivre le disque de bismuth, qui était beaucoup plus rapproché de l'aimant que le premier; en tenant le disque de bismuth à la même distance que le disque de cuivre, l'action du disque de bismuth sur l'aiguille n'aurait pas été sensible, et si l'on avait tenu le disque de cuivre à la même distance que le disque de bismuth, le disque de cuivre aurait entraîné l'aiguille avec lui.

Voici les résultats obtenus avec le disque de bismuth :

Disque de bismuth à 7mm,50 de hauteur du barreau.

	Sinus de l'angle de déviation.
Vitesse maximum du disque.....	0,267238
Vitesse minimum du disque......	0,095846

Disque de bismuth à 8 millimètres de hauteur du barreau.

Vitesse maximum du disque.....	0,241922
Vitesse minimum du disque......	0,087156

Les nombres trouvés avec le disque de bismuth s'accordent suffisamment entre eux; mais lorsqu'on les compare avec ceux obtenus du disque de cuivre dans les mêmes circonstances, on est inévitablement amené à la conclusion, *que l'influence de la vitesse de rotation sur la force développée entre le disque métallique tournant et l'aimant est beaucoup moindre pour le disque de bismuth que pour celui de cuivre.*

Je me borne dans ce Mémoire à rapporter ce résultat, qui doit certainement jeter beaucoup de lumière sur tous les phénomènes de l'induction, sur le magnétisme de rotation, et probablement doit intervenir dans l'explication du diamagnétisme.

ETUDES SUR L'ESSENCE DE THYM;

PAR M. A. LALLEMAND.

La séparation des principes immédiats que renferment les huiles essentielles des végétaux présente de nombreuses difficultés. La principale provient du peu de netteté de leurs réactions. La distillation fractionnée, à laquelle on a le plus souvent recours, isole très-imparfaitement les substances mélangées, alors que leurs points d'ébullition sont cependant très-éloignés. L'essence de thym en offre un exemple. Elle renferme une matière solide, ou stéaroptène, qui entre quelquefois pour près de moitié dans sa composition, et dont la présence en si grande proportion a échappé aux expérimentateurs. Tandis que le stéaroptène de quelques Labiées, de l'aspic et du romarin, par exemple, est identique à celui des Laurinées, le camphre du thym possède une composition et des propriétés bien distinctes. L'étude de ses caractères chimiques m'a permis de le retrouver dans l'essence, au sein de laquelle il se dépose en petite quantité, et de le séparer des hydrocarbures plus ou moins oxygénés qui le tiennent en dissolution.

Ce corps, que j'appelerai *thymol*, s'obtient facilement à l'état de pureté en l'exprimant à plusieurs reprises dans du papier buvard et en le faisant ensuite cristalliser dans l'alcool. Il se présente alors sous forme de tables rhomboïdales, transparentes, striées parallèlement aux côtés, qui se réunissent souvent de manière à simuler des hexagones irréguliers. L'essence l'abandonne en prismes obliques à base rhombe assez volumineux, ayant des facettes supplémentaires sur les arêtes latérales. Il a une odeur douce bien distincte de celle de l'essence, une saveur très-piquante et poivrée. Il entre en fusion à 44 degrés, et donne naissance à un liquide incolore. Il peut conserver longtemps cet état

à la température ordinaire, surtout quand il est impur. Mais on détermine aisément sa solidification en projetant quelques parcelles de camphre solide. Chaque fragment devient le noyau d'un prisme dont le volume augmente graduellement, et pendant toute la durée de la solidification, le thermomètre se fixe à 44 degrés. En élevant la température du thymol liquide, il entre en ébullition et distille sans altération à 230 degrés. Sa densité à l'état solide est un peu supérieure à celle de l'eau; à l'état liquide au contraire il la surnage. Il est un peu soluble dans l'eau, qui en prend environ trois millièmes; très-soluble dans l'éther, l'alcool et l'acide acétique concentré. L'eau ne le précipite pas de sa dissolution alcoolique. A l'état solide ou liquide, il ne dévie pas le plan de polarisation. Sa composition se déduit des analyses suivantes :

I. $0^{gr},5117$ de matière ont donné 1,5 d'acide carbonique et 0,4355 d'eau.

II. $0^{gr},552$ de matière ont donné 1,618 d'acide carbonique et 0,471 d'eau.

		I.	II.	Calculé.
Carbone...	C^{10}..	79,95	79,94	80,00
Hydrogène.	H^7..	9,45	9,48	9,34
Oxygène...	O..	10,60	10,68	10,66
		100,00	100,00	100,00

La densité de sa vapeur, déterminée à la température de 275 degrés, est de 5,42.

En représentant l'équivalent de thymol par 4 volumes de vapeur, sa densité théorique serait 5,18, et sa formule chimique $C^{20}H^{14}O^2$. Elle ne diffère de celle du camphre du Japon que par 2 équivalents d'hydrogène en moins. Ce corps est donc isomère de l'alcool cuminique et homologue de l'acide phénique. Ses caractères chimiques le rapprochent en effet beaucoup de ce dernier corps. Le phénol et le thymol sont deux termes d'une même série renfermant

des corps ambigus qui viennent se placer entre les acides et les alcools monoatomiques dont ils partagent les propriétés.

Acide sulfothymique. — Le thymol se dissout abondamment dans l'acide sulfurique concentré à une température de 50 à 60 degrés. Par le refroidissement le mélange se prend en une masse cristalline légèrement colorée en rouge et très-soluble dans l'eau. La dissolution aqueuse, saturée par du carbonate du plomb ou de baryte, donne des sels cristallisables. Tous les sulfothymates sont très-solubles dans l'eau et l'alcool absolu, un peu moins dans l'éther. Ils se décomposent vers 120 degrés en prenant une teinte rouge violacée, et abandonnent du thymol non altéré. La décomposition est très-nette avec les sulfothymates de soude, de potasse et d'ammoniaque, qui se dédoublent en thymol pur et en bisulfate anhydre. Leur forme cristalline appartient toujours au système monoclinoédrique. La dissolution aqueuse du sel ammoniacal, par exemple, abandonne par évaporation des cristaux volumineux très-durs et d'une grande netteté de formes.

L'acide sulfothymique lui-même s'obtient cristallisé en tables rhomboïdales transparentes, d'un éclat nacré, ou en prismes volumineux non déliquescents, quand on évapore dans le vide sa dissolution aqueuse. Sa composition, déduite de l'analyse de ses sels, est $C^{20} H^{13} S^2 O^7$, HO. A l'état solide, il renferme 2 équivalents d'eau de cristallisation.

Lorsqu'on chauffe le camphre du thym avec un excès d'acide sulfurique jusqu'à 240 degrés, il se dégage de l'acide sulfureux. Le mélange reste visqueux à la température ordinaire, et se dissout complétement dans l'eau. En saturant par du carbonate de baryte, on obtient des sels gommeux très-solubles dans l'eau et se colorant en violet foncé avec les persels de fer. Ce sont les caractères des sulfanéthates ou sulfodraconates, qu'on obtient en combinant l'acide sulfurique avec les essences d'anis ou d'estragon. Le

sel de baryte cristallisé dans l'alcool affaibli et desséché à 120 degrés a donné 39,5 pour 100 de sulfate de baryte. La formule

$$C^{20}H^{11}S^2O^7, BaO$$

exige 39,4. On pourrait donc admettre que dans cette expérience l'acide sulfothymique a perdu 2 équivalents d'hydrogène et s'est transformé en acide sulfodraconique.

Acide sulfacétothymique. — Cet acide se prépare en dissolvant le thymol dans l'acide acétique cristallisable et en ajoutant au mélange de l'acide sulfurique très-concentré renfermant un peu d'acide fumant. A une faible chaleur la combinaison s'opère, et par le refroidissement on obtient une bouillie de cristaux prismatiques d'une teinte violacée. On les égoutte sur de la porcelaine dégourdie, et on les débarrasse de l'excès d'acide acétique en les laissant quelques jours dans le vide avec de la chaux vive. Dissous dans l'eau et saturés par du carbonate de baryte, ils donnent des sels bien cristallisés. Les sulfacétothymates sont tous solubles dans l'eau et dans l'alcool, un peu moins cependant que les sulfothymates. Ils se dessèchent complétement sans se décomposer à 110 degrés. Toutefois, lorsqu'on fait bouillir ou qu'on évapore trop vivement leur dissolution aqueuse, ils se décomposent et dégagent une vive odeur d'acide acétique. L'analyse du sel de baryte s'accorde avec la formule

$$C^{24}H^{15}S^2O^9, BaO.$$

L'acide sulfacétothymique résulte donc de l'accouplement de 1 équivalent de thymol, de 1 équivalent d'acide acétique et de 2 équivalents d'acide sulfurique avec élimination de 4 équivalents d'eau; on a en effet

$$2SO^3, HO + C^{20}H^{14}O^2 + C^4H^4O^4 = 4HO + C^{24}H^{15}S^2O^9, HO.$$

Il présente la constitution de ces éthers neutres formés par les acides bibasiques, dont la préparation a été indiquée par M. Chancel, et dans lesquels l'acide est saturé par

; molécule de deux éthers différents. Mais la présence des éléments de l'acide acétique conserve à la molécule copulée le caractère acide ,et l'acide sulfacétothymique est monobasique suivant la règle formulée par Gerhardt.

Thymol binitré. — L'action directe de l'acide azotique faible ou concentré sur le camphre du thym est toujours trop vive et irrégulière. Quelque précaution que l'on prenne, il se forme des produits résineux et une grande quantité d'acide oxalique. Pour obtenir à l'état de pureté l'acide binitrothymique, il faut verser goutte à goutte de l'acide azotique dans une dissolution aqueuse d'acide sulfothymique ou d'un sulfothymate quelconque. Le mélange s'échauffe un peu, et il se précipite une huile rougeâtre qui ne tarde pas à se solidifier. L'acide ainsi obtenu est fusible à 55 degrés, très-peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther, d'où il se sépare à l'état liquide. Il donne naissance à des sels cristallisables en aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau et remarquables par leur puissance colorante. Le binitrothymate de potasse peut être signalé pour sa faible solubilité dans l'eau et sa belle couleur jaune-orangé ou rouge-rubis, suivant qu'il est hydraté ou anhydre. Les binitrothymates se décomposent vers 150 degrés avec une légère explosion. La composition du thymol binitré a été déduite de l'analyse des sels de plomb et d'argent qui sont très-peu solubles.

$0^{gr},619$ de binitrothymate de plomb ont donné 0,275 de sulfate de plomb; soit 32,7 pour 100 d'oxyde de plomb.

La formule

$$C^{20}H^{11}Az^{2}O^{9}, PbO$$

exige 32,65.

Thymol trinitré.— Ce corps, homologue du phénol trinitré ou acide picrique, se prépare en dissolvant l'acide binitrothymique dans l'acide sulfurique concentré, auquel on ajoute ensuite peu à peu de l'acide azotique, de manière à éviter une trop grande élévation de température. Le mé-

lange étendu d'eau dépose l'acide trinitrothymique en flocons blancs jaunâtres. On l'obtient cristallisé en belles aiguilles d'un jaune citron en le dissolvant dans l'eau bouillante. Il est un peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Il entre en fusion à 111 degrés et se décompose brusquement à une température plus élevée. Les trinitrothymates sont plus solubles que les binitrothymates, d'une couleur jaune ou jaune-orangé plus pâle. Ils se décomposent tous avec explosion à 150 degrés. La dissolution aqueuse du sel de potasse donne des précipités avec les sels de plomb, d'argent, de bioxyde de mercure, etc.

$0^{gr},815$ de trinitrothymate de plomb ont donné 0,319 de sulfate de plomb ou 28,83 pour 100 d'oxyde de plomb.

L'équivalent

$$C^{20}H^{10}Az^{3}O^{13}, PbO$$

exige 28,86.

Les deux acides dont je viens d'indiquer la préparation s'éthérifient facilement quand on les chauffe avec un mélange d'alcool et d'acide sulfurique. On obtient ainsi deux éthers, solides à la température ordinaire, que je n'ai pas analysés.

Thymol sodé. — Une dissolution aqueuse de soude ou de potasse dissout le thymol. Il en résulte un composé défini très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, donnant des précipités avec la plupart des sels métalliques. Ces combinaisons sont peu stables et se décomposent à l'air en abandonnant le camphre non altéré. L'acide chlorhydrique et l'acide carbonique lui-même déterminent immédiatement cette décomposition. En faisant passer le thymol en vapeur sur de la chaux sodée portée au rouge sombre, il y a encore combinaison sans dégagement gazeux. Le produit, qui est liquide à une température élevée, cristallise par refroidissement sous la forme d'une efflorescence neigeuse que j'ai pu analyser en la pesant à l'abri de l'humidité. Les résultats obte-

nus s'accordent avec la formule

$$C^{20}H^{13}NaO^{2}.$$

L'azotate de bioxyde de mercure et l'azotate d'argent donnent, avec une dissolution aqueuse de thymol sodique, des précipités remarquables par leur fixité. C'est ainsi qu'avec le premier de ces sels on obtient un précipité gris-violacé que l'acide sulfurique et l'acide azotique étendus n'attaquent pas à la température ordinaire. L'acide chlorhydrique en sépare encore du thymol non altéré. Ce précipité, après des lavages multipliés à l'acide acétique et à l'alcool, a donné 56,8 pour 100 de mercure, ce qui répond à la formule

$$C^{20}H^{13}HgO^{2}, HgO.$$

Le thymol n'est pas altéré par l'ammoniaque liquide; mais il dissout une grande quantité de gaz ammoniac qu'il abandonne lentement en se solidifiant. L'acide phénique se comporte de la même manière, et il est probable qu'en soumettant pendant quelque temps à une température élevée dans un tube fermé le thymol ammoniacal, il se transformerait comme l'acide phénique en eau et en une base organique homologue de l'aniline.

La propriété que possède le camphre thymique de se combiner à la soude et à la potasse, permet de reconnaître sa présence dans l'essence de thym et de l'isoler des autres principes qui la composent. M. Doveri a reconnu que cette essence fournit à la distillation deux liquides, dont l'un entre en ébullition entre 160 et 180 degrés, et l'autre entre 225 et 235 degrés. Ce dernier est presque entièrement composé de thymol. Il suffit en effet d'y projeter quelques fragments de cette substance, pour qu'au bout de quelques jours, et souvent de quelques heures, le liquide se prenne en masse. La partie qui distille entre 185 et 225 degrés en renferme encore plus du tiers de son poids. On l'en retire

en l'agitant avec une dissolution moyennement concentrée de soude caustique. Le camphre se dissout, et, après avoir décanté l'huile qui surnage, on sature avec de l'acide chlorhydrique la dissolution étendue d'eau. Le thymol liquide qui s'en sépare ne tarde pas à se figer.

Thymène. — La partie la plus volatile de l'essence qui distille entre 160 et 185 degrés renferme un hydrocarbure qu'on purifie par des distillations répétées sur la potasse caustique. Le produit le plus volatil qu'on recueille ainsi est un liquide incolore, d'une odeur douce de thym, qui commence à bouillir à 160 degrés, et dont le point d'ébullition s'élève jusqu'à 165 degrés. Sa densité est 0,868 à 20 degrés. Il possède la même composition et la même densité de vapeur que l'essence de térébenthine dont il est un des nombreux isomères. L'essence brute de thym agit comme la plupart des essences sur la lumière polarisée et dévie vers la gauche. Elle est colorée en rouge foncé et ne laisse passer, sous une épaisseur suffisante, qu'une lumière sensiblement homogène. En essayant plusieurs échantillons sur la pureté desquels je pouvais compter, j'ai obtenu une déviation de 8 à 9 degrés avec un tube de 100 millimètres de longueur. Le principe solide de l'essence n'ayant pas de pouvoir rotatoire, on devait le retrouver dans l'hydrocarbure qui l'accompagne. Le thymène dévie en effet le plan de polarisation vers la gauche; mais son pouvoir rotatoire s'affaiblit un peu dans les rectifications répétées qu'on lui fait subir au contact de la potasse. La déviation la plus forte, observée sur une longueur de 100 millimètres, a été de 35 degrés, ce qui donnerait pour le thymène un pouvoir rotatoire bien inférieur à celui de l'essence de térébenthine. Il faut remarquer d'ailleurs que le thymène ainsi préparé n'est pas chimiquement pur, il est impossible de le séparer complétement du cymène, avec lequel il est mélangé dans l'essence et qui est tout à fait inactif.

Le thymène absorbe l'acide chlorhydrique avec un faible

dégagement de chaleur. La combinaison reste liquide à — 20 degrés. Purifiée avec de la craie et du noir animal, elle a donné 20 pour 100 de chlore. Le chlorhydrate de thymène présente donc la même composition que le chlorhydrate solide de l'essence de térébenthine. Le thymène s'échauffe beaucoup quand on le mélange avec un peu d'acide sulfurique. La distillation du mélange donne les mêmes produits que l'essence de térébenthine.

Si le thymène et le thymol étaient les seules matières contenues dans l'essence de thym, on pourrait admettre que le second dérive du premier par oxydation et avec élimination des éléments de l'eau; car on a

$$C^{20}H^{16} + O^{4} = C^{20}H^{14}O^{2} + 2\,HO.$$

Mais en rectifiant l'essence, on reconnaît que le thymène ne représente que la plus faible portion du produit bouillant au-dessous de 180 degrés, tandis qu'on recueille une assez grande quantité d'un liquide bouillant à 175 degrés, d'une odeur citronnée, sans pouvoir rotatoire, n'absorbant pas l'acide chlorhydrique, ne se combinant pas à l'acide sulfurique concentré, et présentant enfin la même composition et les mêmes propriétés que le cymène ($C^{20}H^{14}$), qui fait partie de l'essence de cumin; on peut reconnaître d'ailleurs que cet hydrocarbure préexiste dans l'essence et ne provient pas de la déshydratation au contact de la potasse du thymène oxydé. Il suffit pour cela de fractionner la distillation de l'essence de thym et d'agiter avec de l'acide sulfurique la portion qui passe entre 170 et 176 degrés. Le thymène est dissous par l'acide sulfurique, tandis que le cymène non altéré surnage. On le décante et on l'agite avec une dissolution de carbonate de soude. Une dernière rectification le donne pur et tout à fait inactif à la lumière polarisée. Son identité avec le cymène extrait de l'essence de cumin a été confirmée en le combinant à l'acide sulfurique fumant et en analysant les sulfocyménates de plomb et de

baryte, qui cristallisent en paillettes nacrées, de même que les sels analysés par MM. Cahours et Gerhardt.

On peut donc admettre que le thymol provient de l'oxydation directe du cymène ou hydrure de thymyle, de même que la benzine oxydée produirait l'acide phénique. C'est ce que démontre l'expérience suivante. Un mélange de thymène et de cymène, privé de thymol par la potasse, a été exposé à la lumière dans un flacon où l'on faisait passer lentement un courant d'air qui avait traversé de l'acide sulfurique. Au bout de quatre mois qu'a duré l'expérience, et pendant lesquels le mélange des deux hydrocarbures avait été traversé par 1500 litres d'air, le liquide contenu dans le flacon avait en partie perdu sa fluidité et avait pris une couleur rouge foncé. En l'agitant avec une dissolution de potasse caustique, on en a extrait une quantité notable de thymol. Le thymène et le cymène avaient en grande partie disparu.

L'essence de thym est, comme on le voit, un mélange assez complexe : elle renferme deux hydrocarbures distincts, $C^{20}H^{16}$, $C^{20}H^{14}$, et les produits de leur oxydation à divers degrés.

Thymol trichloré. — L'action du chlore et du brome sur le thymol donne naissance à des produits dérivés par substitution, solides et cristallisables, qui offrent quelque intérêt à cause des produits de leur décomposition. Le chlore sec attaque très-vivement le thymol à la lumière diffuse. La matière s'échauffe et se liquéfie en prenant une teinte rouge vineux, qui disparaît peu à peu, et il se dégage en abondance de l'acide chlorhydrique pur. Si l'on évite une trop grande élévation de température et qu'on arrête le courant de chlore quand le camphre a augmenté des deux tiers de son poids, on voit se former au sein de la masse des aiguilles prismatiques jaunâtres dont la quantité augmente graduellement, et qui finissent par lui donner l'apparence du miel. La partie solide est isolée par expression de l'huile qui la

baigne, et dissoute dans l'alcool éthéré, où elle cristallise nettement en prismes obliques à base rhombe d'une couleur jaune-citron. L'analyse de ces critaux conduit à la formule

$$C^{20} H^{11} Cl^3 O^2.$$

Le thymol trichloré est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, d'une odeur vireuse. Il fond à 61 degrés et se décompose vers 180 degrés. Au contact de l'acide sulfurique concentré et à la température de 100 degrés, il se transforme et donne naissance à un liquide incolore qui surnage l'acide sulfurique. Ce liquide se solidifie par refroidissement. On le débarrasse par expression d'une partie huileuse, et on le purifie complétement en le dissolvant dans la potasse aqueuse, d'où l'acide chlorhydrique le précipite sous la forme de flocons blancs d'un éclat soyeux. Ce corps, qui desséché ressemble à du talc, possède une odeur agréable de benjoin qui ne lui paraît pas inhérente, car elle finit par s'affaiblir et disparaître presque complétement. Il fond à 45 degrés et distille sans altération vers 250 degrés. Sa composition, déduite d'une seule analyse, est identique à celle de l'acide phénique trichloré, qui a les mêmes points de fusion et d'ébullition. Il en a aussi les propriétés. Il se combine en effet à l'ammoniaque et donne un sel qui cristallise en fines aiguilles.

Thymol quintichloré. — Le thymol trichloré ne se sépare pas toujours à l'état solide, comme je viens de l'indiquer. Le plus souvent le produit de l'action du chlore reste liquide. Mais si l'on prolonge l'action du chlore sec à une lumière diffuse un peu vive, on obtient une huile jaune-rougeâtre, très-visqueuse, au sein de laquelle se forment avec le temps des cristaux très-durs, incolores, qu'on purifie en les dissolvant dans l'éther. Ils renferment 55 pour 100 de chlore, ce qui correspond à la formule

$$C^{20} H^{9} Cl^5 O^2.$$

Ce corps présente la même forme cristalline que le thymol

trichloré. Il est fusible sans altération à 98 degrés, et se décompose vers 200 degrés, en dégageant de l'acide chlorhydrique mélangé à un hydrogène carboné gazeux. Il se condense en même temps un produit solide dans le col de la cornue, et on a comme résidu un charbon volumineux.

Le brome agit comme le chlore; la réaction s'achève à la lumière solaire, et le thymol se transforme en entier en une matière solide blanche, d'aspect terreux. C'est le thymol quintibromé, qui peut cristalliser dans l'éther. Ce corps n'entre en fusion qu'à une température assez élevée, et commence alors à se décomposer en dégageant de l'acide bromhydrique pur. Je n'ai pas observé dans cette décomposition la formation d'un gaz carburé qui accompagne toujours celle du thymol chloré.

L'hydrogène carboné qui se dégage quand on soumet le thymol quintichloré à l'action de la chaleur, s'obtient à l'état de pureté en le recueillant sur l'eau qui dissout l'acide chlorhydrique auquel il est mélangé. Il brûle avec une belle flamme blanche, un peu fuligineuse, se combine avec le chlore à volumes égaux en produisant une huile éthérée plus dense que l'eau; son odeur est un peu aliacée; ses propriétés sont communes au gaz oléfiant et au propylène. Son analyse, faite avec un eudiomètre défectueux qui, à chaque détonation, perdait à mon insu une partie de l'acide carbonique, m'avait toujours donné 2 volumes d'acide carbonique et 4 volumes d'oxygène absorbé. J'en avais conclu la composition C^4H^8 en 4 volumes, qui n'avait rien d'invraisemblable. C'est en dosant le carbone des produits dérivés que j'ai reconnu mon erreur et vérifié, par une combustion avec l'oxyde de cuivre et de nouveaux essais eudiométriques, que ce gaz est du propylène chimiquement pur. J'ai trouvé d'ailleurs les nombres 102 et 143 degrés pour les points d'ébullition du bichlorure et du bibromure de propylène, qui sont peu inférieurs à ceux qui ont été déterminés par M. Reynolds.

Lorsqu'on veut préparer une certaine quantité de propylène, il n'est pas nécessaire d'opérer sur le thymol quintichloré pur, on introduit le camphre thymique dans une cornue tubulée, et on y fait passer du chlore en excès en achevant la réaction à une lumière diffuse un peu vive. On laisse le produit à la lumière pendant quelques heures, pour que l'excès de chlore ait le temps de réagir, et en distillant le thymol chloré ainsi préparé, on recueille 1 litre de propylène pour 5 à 6 grammes de camphre employé. Le gaz se dégage, dès le début de la distillation, mélangé à de l'acide chlorhydrique dont la proportion va croissant jusqu'à ce qu'il se produise exclusivement. C'est alors qu'apparaissent les matières solides et liquides; et vers la fin de l'opération, quand le résidu se boursoufle et se carbonise, l'acide chlorhydrique est de nouveau mélangé à des gaz inflammables qui se composent de beaucoup d'oxyde de carbone et d'une faible proportion d'hydrogène protocarboné.

Toluénol trichloré. — J'appelle ainsi le corps solide qui se condense dans le col de la cornue pendant la transformation du thymol quintichloré sous l'influence de la chaleur; il est toujours mêlé d'une partie huileuse qui est très-abondante et le dissout presque entièrement quand on opère sur le produit brut de l'action du chlore sur le thymol. C'est une substance fusible à 96 degrés, bouillant sans altération à 270 degrés, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, qui l'abandonnent par évaporation en beaux cristaux transparents. Elle est soluble dans une dissolution aqueuse de potasse d'où les acides la précipitent intacte en flocons volumineux d'un éclat soyeux.

[illegible] de matière ont donné 1,011 de chlorure d'argent.

[illegible] de matière ont donné 0,5975 d'acide carbonique et [illegible] d'eau.

[illegible] de matière ont donné 0,79 de chlorure d'argent.

$0^{gr},528$ de matière ont donné 0,7665 d'acide carbonique et 0,118 d'eau.

D'où :

	I.	II.	Calculé.
Carbone......	39,58	39,60	39,72
Hydrogène....	2,43	2,49	2,36
Chlore.......	49,91	50,01	50,36
Oxygène......	8,08	7,90	7,56
	100,00	100,00	100,00

On déduit de ces analyses la formule

$$C^{14} H^{5} Cl^{3} O^{2}.$$

Ce corps est homologue de l'acide phénique trichloré avec lequel il a beaucoup d'analogie. Il produit en effet avec la potasse un sel cristallisable, soluble dans l'eau, qui précipite la plupart des dissolutions métalliques. Il dérive par substitution du corps $C^{14} H^{8} O^{2}$, isomère de l'alcool benzoïque, homologue du phénol et du thymol, et qui paraît avoir été étudié par MM. Williamson et Fairlie, sous le nom d'*hydrate de crésyle*, parce qu'il constitue en grande partie la créosote extraite du goudron de houille.

Le trichlorotoluénate d'ammoniaque est assez soluble dans l'eau bouillante; il cristallise par refroidissement sous la forme d'aiguilles déliées, groupées en mamelons arborescents; il précipite en jaune serin les sels d'argent, en jaune pâle les sels ferriques et le bichlorure de platine, en bleu verdâtre les sels ferreux, en rouge brun les sels de cuivre, en blanc les sels de zinc, de plomb et de mercure. Les sels de baryte et de chaux donnent aussi un précipité quand on opère avec des dissolutions un peu concentrées. Le trichlorophénate d'ammoniaque donne des réactions semblables.

On se rend compte de la production du propylène et du toluénol trichloré en remarquant que le thymol peut être

considéré comme n'étant autre chose que du toluénol dans lequel un équivalent d'hydrogène serait remplacé par le radical propyle, en écrivant la formule de la manière suivante :

$$C^{14}H^{7}(C^{6}H^{7})O^{2}.$$

Si l'on admet, en outre, que le chlore se substitue à l'hydrogène placé au dehors du radical, dans l'action de cet agent sur le thymol, on s'explique le dégagement d'un équivalent de propylène sur deux, par la réaction mutuelle de deux molécules de thymol quintichloré; on a en effet

$$2C^{20}H^{9}Cl^{5}O^{2} = C^{14}H^{5}Cl^{3}O^{2} + C^{6}H^{6} + Cl^{7}H^{7} + 2CO + C^{18}.$$

En opérant la décomposition par la chaleur sur un poids déterminé de thymol quintichloré, on obtient les produits dans la proportion qu'indique cette équation. Les volumes de propylène et d'acide chlorhydrique sont très-sensiblement dans le rapport de 1 à 7; le poids du carbone est toujours un peu supérieur à cause de la décomposition d'une partie du toluénol trichloré. Dans une expérience où l'on opérait avec du thymol quintichloré très-pur, le corps $C^{14}H^{5}Cl^{3}O^{2}$ était remplacé par un produit solide, cristallisant en aiguilles soyeuses dans l'alcool, fusible à 150 degrés, qui a donné à l'analyse la composition du toluénol quadrichloré. L'oxyde de carbone qui se dégage à la fin de l'opération était mélangé d'hydrogène protocarboné. La réaction s'expliquerait alors par l'équation suivante :

$$2C^{20}H^{9}Cl^{5}O^{2} = C^{14}H^{4}Cl^{4}O^{4} + C^{6}H^{6} + Cl^{6}H^{6} + CH^{2} + 2CO + C^{17}.$$

Quand on distille le thymol chloré brut, la partie liquide résultant de la décomposition est très-abondante. On en sépare les produits solides avec une dissolution faible de potasse caustique; on isole ainsi un corps liquide bouillant à 245 degrés, d'une odeur tenace, qui présente la composition du cumène bichloré $C^{18}H^{10}Cl^{2}$.

Les essais que je viens d'exposer tendent à démontrer

que les hydrocarbures homologues, benzine ($C^{12}H^6$), toluène ($C^{14}H^8$), xylène ($C^{16}H^{10}$), cumène ($C^{18}H^{12}$), cymène ($C^{20}H^{14}$), donnent par oxydation directe une série de corps dont l'acide phénique est le type; que ces derniers ont en même temps leurs isomères tels que l'alcool benzoïque et l'alcool cuminique, dont ils diffèrent parce qu'ils ne s'acidifient pas comme eux au contact de bases alcalines, et n'ont pas les réactions caractéristiques des alcools. L'action des agents d'oxydation sur le thymol rend plus sensible cette différence de constitution chimique, et laisse pressentir l'existence d'un grand nombre de corps semblables à ceux que fournit la distillation de l'acide quinique.

Thymoïle. — On obtient ce corps en ajoutant peu à peu du bioxyde de manganèse ou du bichromate de potasse à une dissolution aqueuse d'acide sulfothymique renfermant un excès d'acide sulfurique. Le mélange s'échauffe beaucoup et la distillation commence. On voit alors passer dans le récipient des gouttelettes huileuses d'un jaune orangé, qui ne tardent pas à se solidifier. La partie aqueuse qui distille en même temps est de l'acide formique très-dilué. Quand la réaction est terminée, il reste dans la cornue un acide brun, solide et cassant à la température ordinaire, qui se dissout dans l'alcool en le colorant en rouge foncé. La partie solide contenue dans le récipient est lavée à l'eau pure, puis dissoute dans l'alcool éthéré où elle cristallise.

Le thymoïle ainsi préparé est plus dense que l'eau, très-altérable à la lumière, d'une belle couleur jaune-orangé, d'une odeur aromatique qui rappelle celle de l'iode et de la camomille, peu soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther. L'acide sulfurique et l'acide azotique le dissolvent aussi à chaud sans l'altérer; il cristallise en tables quadrangulaires d'un grand éclat; son point de fusion est à 48 degrés; à une température plus élevée, il se volatilise, et entre en ébullition vers 230 degrés; il se décompose à cette température, car il reste toujours dans la cornue un liquide

rouge-brun qui se solidifie en prenant une teinte violet-bronzé à reflets métalliques. Sa composition a été déduite des analyses suivantes :

I. $0^{gr},473$ de matière ont donné 1,3 de CO^2 et 0,346 d'eau.

II. $0^{gr},349$ de matière ont donné 0,962 de CO^2 et 0,252 d'eau.

		I.	II.	Calculé.
Carbone...	C^{24}...	74,95	75,17	75,00
Hydrogène.	H^{16}...	8,12	8,02	8,33
Oxygène...	O^4...	16,93	16,81	16,17
		100,00	100,00	100,00

En adoptant pour formule

$$C^{24}H^{16}O^4,$$

le thymoïle devient un homologue de quinoïle ou quinon de Wœhler. Cette similitude de composition est d'ailleurs justifiée par les propriétés chimiques. Si l'on soumet ce corps à l'action des agents réducteurs, qu'on introduise, par exemple, quelques cristaux de thymoïle dans une dissolution concentrée d'acide sulfureux, ils prennent bientôt une teinte bronzée. Au bout de quelques jours cette couleur disparaît, et les cristaux se transforment en petites masses floconneuses blanches, un peu solubles dans l'eau. L'hydrogène naissant, le sulfate de protoxyde de fer, le protochlorure d'étain, provoquent à la longue cette transformation.

Thymoïlol. — Je désigne sous ce nom le produit final de l'action des agents réducteurs sur le thymoïle : c'est un corps inodore, insipide, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il cristallise, par refroidissement dans l'alcool étendu, en petits prismes incolores à quatre pans. Son point de fusion est à 145 degrés, et il distille sans altération à 290 degrés.

0,345 de matière ont donné 0,935 de CO^2 et 0,285 d'eau.

			Calculé.
Carbone....	C^{24}...	73,91	74,23
Hydrogène..	H^{18}...	9,18	9,28
Oxygène....	O^{4}...	16,91	16,49

Le thymoïlol est donc un homologue de l'hydroquinon incolore ou pyroquinol de Wœhler. Sous l'influence des agents d'oxydation, il prend d'abord une couleur brune et reproduit ensuite le thymoïle. L'acide azotique, l'eau chlorée, l'azotate d'argent, le bichromate de potasse, déterminent instantanément cette transformation.

Le corps intermédiaire qui prend naissance dans l'oxydation du thymoïlol, ou lorsque le thymoïle est soumis à l'influence des agents réducteurs, et qui, par son aspect physique et toutes ses propriétés, est évidemment semblable à l'hydroquinon vert, s'obtient à l'état de pureté quand on mélange à poids égaux le thymoïlol et le thymoïle dissous dans l'alcool ou l'éther. La liqueur prend aussitôt une teinte rouge de sang, et donne par évaporation de beaux cristaux violets, à reflets bronzés et métalliques, d'un aspect semblable à celui des élytres d'un grand nombre de coléoptères.

L'origine des composés que je viens de décrire établit un lien de parenté entre certains acides bibasiques, tels que l'acide quinique, et les acides copulés que forme l'acide sulfurique. Entre le quinon et le thymoïle il existe sans doute d'autres termes intermédiaires comme l'indique le tableau suivant :

$C^{12}H^{4}O^{4}$ quinon.	$C^{12}H^{6}O^{4}$ pyroquinol.	$C^{24}H^{10}O^{8}$ hydroquinon vert.
$C^{14}H^{6}O^{4}$	»	»
$C^{16}H^{8}O^{4}$	»	»
$C^{24}H^{16}O^{4}$ thymoïle.	$C^{24}H^{18}O^{4}$ thymoïlol.	$C^{48}H^{34}O^{8}$ thyméide.

L'analogie de l'acide phénique et du thymol permettait de supposer que l'acide sulfophénique se comporterait avec les oxydants comme l'acide sulfothymique. J'ai essayé de

distiller une petite quantité de cet acide avec du bichromate de potasse et du bioxyde de manganèse : la réaction a été très-vive, il s'est produit de l'acide formique et des acides bruns; mais l'oxydation ayant été peut-être trop énergique, je n'ai pas recueilli de corps qui eût quelque analogie avec le quinon.

Thymoïlamide. — Le thymoïle maintenu en fusion absorbe lentement l'ammoniaque gazeuse et se transforme en une substance rouge foncé, soluble dans l'alcool, qui a pour formule

$$C^{24} H^{17} Az O^2.$$

La thymoïlamide est incristallisable, dure et cassante comme du verre; à une température de 100 degrés, elle se ramollit et se laisse tirer en fils.

Acide thymoïlique. — Le thymoïle comme le quinon, en présence des bases alcalines, absorbe l'oxygène avec rapidité. Il suffit d'agiter, au contact de l'air, une dissolution aqueuse de potasse tenant en suspension quelques cristaux de thymoïle, pour que ceux-ci se dissolvent peu à peu. La liqueur prend en même temps une couleur rouge-brun. On sature la potasse par un courant d'acide carbonique et l'on évapore à siccité; la matière traitée par l'alcool absolu donne du thymoïlate de potasse pur. L'acide chlorhydrique précipite de sa dissolution des flocons d'un jaune sale, très-peu solubles dans l'eau. L'acide thymoïlique est incristallisable. Tous ces sels sont solubles dans l'eau, excepté les sels de plomb et d'argent. La composition de cet acide est semblable à celle de l'acide quinonique. En opérant en effet sur un poids déterminé de thymoïle mis en suspension dans la potasse, et en mesurant le volume d'oxygène absorbé, on reconnaît que chaque équivalent de thymoïle prend six équivalents d'oxygène. Mais tandis que l'acide quinonique est signalé comme monobasique, l'acide thymoïlique est

au contraire tribasique ; c'est du moins ce qui résulte de l'analyse des sels de plomb et d'argent.

$0^{gr},322$ et 0,565 de thymoïlate de plomb ont donné 0,188 et 0,33 de sulfate de plomb, soit 43,01 et 43,03 pour 100 d'oxyde de plomb.

La formule

$$C^{48} H^{28} O^{16}, 3 PbO$$

exige 43,07 ; l'acide thymoïlique sera donc

$$C^{48} H^{28} O^{16}, 3 HO = 2 C^{24} H^{16} O^{4} + O^{12} - HO.$$

D'après M. Woskresenski, l'acide quinonique résulte d'une équation semblable à la précédente.

Oxythymoïle. — Le thymoïle, comme je l'ai déjà signalé, est très-altérable à la lumière et prend sous son influence une couleur rouge. En l'exposant, pendant quelques jours, à l'action des rayons solaires, dans un tube scellé à la lampe, il devient tout à fait noir ; la transformation qu'il éprouve dans cette circonstance est très-complexe. En lavant à l'alcool la matière ainsi altérée, on obtient comme résidu une poudre cristalline d'un beau jaune citron, tandis que la dissolution alcoolique renferme un mélange dans lequel on retrouve le thymoïlol et la thyméide. Cette poudre cristalline, insoluble dans l'eau et l'alcool, très-peu soluble dans l'éther, n'est jamais qu'une fraction très-petite de la matière employée ; on la retrouve dans les produits de la distillation du thymoïle dont on la sépare facilement par des lavages à l'alcool ; elle est fusible sans altération à 190 degrés, insoluble dans les alcalis, et paraît indifférente à la plupart des réactifs.

$0^{gr},089$ de matière ont donné 0,061 d'eau et 0,226 de CO^2.

		Calculé.
Carbone....	69,25	69,23
Hydrogène..	7,61	7,69
Oxygène....	23,14	23,08

On déduit de cette analyse la formule

$$C^{24} H^{16} O^{6}.$$

Cette substance n'est donc autre chose que du thymoïle qui a pris deux équivalents d'oxygène.

QUEL EST LE ROLE DES NITRATES DANS L'ÉCONOMIE DES PLANTES ;

PAR M. GEORGES VILLE.

Mémoire lu à l'Académie des Sciences dans la séance du 14 juillet 1856.

DEUXIÈME PARTIE (1).

§ I.

1. Après avoir traité des moyens pour doser les nitrates en présence des matières organiques, il me reste à parler de l'influence de ces sels sur la végétation ; ce sera le sujet du présent Mémoire. Dans plusieurs communications antérieures, j'ai cherché à prouver que certaines plantes cultivées dans le sable calciné, pur de toute matière azotée, se développent en fixant l'azote de l'air, et j'ai annoncé dès l'origine que d'autres plantes se refusent à végéter dans ces conditions anormales.

Aujourd'hui je viens soumettre à l'Académie d'autres expériences sur une plante de ce genre qui a été cultivée dans le sable calciné avec le secours du nitre. On va voir comment ces nouvelles expériences m'ont conduit aux mêmes résultats que les précédentes.

2. Sous l'influence des nitrates, et du nitrate de potasse en particulier, les plantes prospèrent dans le sable calciné comme dans la bonne terre. Dès les premiers jours qui sui-

(1) Pour la première partie, voyez les *Annales de Chimie et de Physique*, cahier de mars 1856, page 314.

vent la germination, les feuilles présentent une nuance d'un beau vert, et la végétation continue avec une activité remarquable; mais à mesure que l'expérience se prolonge, le nitrate qu'on a mis dans le sol diminue. Au moyen des procédés que j'ai fait connaître pour doser ces sels, on peut saisir le moment précis où il a complétement disparu. Si on arrête l'expérience à la fin de cette première période, la substance des plantes, épuisée par l'eau bouillante, n'offre pas le moindre indice de nitre; la quantité d'azote que l'analyse accuse, au contraire, est sensiblement égale à celle que le nitre et les graines contenaient au début de l'expérience. Ainsi les plantes ont absorbé tout le nitre que le sol avait reçu, et ce sel, changeant d'état, a servi à la formation même des plantes et à la production de leurs principes immédiats azotés. Mais remarquons une fois encore que jusque-là les plantes n'ont pas emprunté d'azote à l'atmosphère.

3. Je rapporte à l'appui de ce premier résultat les expériences suivantes, et je rappelle, une fois pour toutes, que la végétation avait lieu dans le sable calciné.

A. Le 22 juillet 1855, on a semé huit graines de colza d'hiver dans 1 kilogramme de sable calciné, auquel on avait ajouté $0^{gr},50$ de nitre. On a fait la récolte le 6 septembre.

Semence desséchée à 100 degrés....	$0^{gr},027$	
Azote du nitre et de la semence.....		$0^{gr},070$
Récolte desséchée à 100 degrés.....	$5^{gr},450$	
Azote de la récolte..		$0^{gr},070$

La récolte égale 203 fois la semence.

B. Préparée et conduite comme la précédente, commencée et finie le même jour.

Semence desséchée à 100 degrés....	$0^{gr},027$	
Azote du nitre et de la semence.....		$0^{gr},070$

Récolte desséchée à 100 degrés.....	5gr,14	
Azote de la récolte...............		0gr,066

La récolte égale 191 fois la semence.

C. Préparée et conduite comme les deux précédentes, commencée le 2 avril 1856 et finie le 12 juin.

Semence desséchée à 100 degrés....	0gr,027	
Azote du nitre et de la semence....		0gr,070
Récolte desséchée à 100 degrés.....	5gr,02	
Azote de la récolte...............		0gr,068

La récolte égale 200 fois la semence.

D. Le 19 janvier 1856, on a semé vingt grains de blé poulard dans 1 kilogramme de sable calciné, auquel on avait ajouté 1gr,765 de nitre, soit 0gr,244 d'azote. On a fait la récolte le 12 juin.

Semence sèche...................	1gr,26	
Azote de la semence....... 0gr,021		0gr,265
Azote du nitre........... 0gr,244		
Récolte sèche...................	26gr,87	
Azote de la récolte....... 0gr,217		0gr,261
Restant dans le sol......... 0gr,044		

4. J'ai tiré des expériences qui précèdent la conclusion que les plantes absorbent et s'assimilent l'azote du nitre. A cette conclusion j'en ajouterai maintenant deux autres.

La première, c'est que dans un sol formé de sable calciné et de cendres végétales, il ne se produit pas spontanément de nitre aux dépens de l'azote et de l'oxygène atmosphérique.

La seconde, c'est que les pots, le sable, la brique et l'eau employés ne contenaient pas la moindre trace d'azote. N'est-il pas évident, en effet, que s'il s'était formé du nitre, ou que si les matières employées avaient contenu de l'azote, on eût trouvé un excès d'azote dans la récolte?

·)

˜s de nitre est très-
Depuis dix-
jamais je
seulement
.t de cendres
: à ce mélange
.ı que j'ai essayé
atine. Le résultat
. côté, M. Reiset est
n travail remarquable
forment pendant la dé-
ques.
itrates, assimilation de l'a-
toute nitrification spontanée,
se déduisent des recherches qui

§ II.

uter $0^{gr},50$ de nitre au sable employé
sons qu'on ait porté la quantité de ce sel
ette fois les choses se passent tout autre-
le premier cas; la végétation est plus active,
toujours huit colzas) acquièrent plus de dé-
.ıt, et il vient un moment où la récolte contient
plus d'azote que le nitre et les graines employés.
voilà deux pots préparés de la même manière,
même sable, amendés avec la même cendre, arrosés
.ı même eau, et placés dans le même lieu; dans celui
a reçu $0^{gr},50$ de nitre, il vient un moment où la végé-
on s'arrête, et à partir de ce moment la récolte con-
ent tout l'azote du nitre, mais elle n'en contient pas un
excès. Dans le pot qui a reçu 1 gramme de nitre, la végé-
tation progresse toujours, et, après deux mois et demi de
culture, la récolte commence à contenir plus d'azote que
les graines et le nitre employés.

D'où vient cet excès d'azote, et pourquoi cette différence?

L'excès d'azote vient de l'atmosphère, et la différence entre les deux résultats est due à ce que les plantes ne commencent à s'assimiler l'azote de l'air qu'à partir d'une certaine période. Avec $0^{gr},50$ de nitre, le résultat est négatif, il n'y a pas absorption d'azote, parce que les plantes n'ont pas atteint cette période. Avec 1 gramme de nitre, le sens du résultat change, il y a absorption d'azote, parce qu'elles l'ont dépassée.

2. Les faits que je signale là ne sont pas des faits isolés qu'on doive accueillir à titre d'exceptions; ils sont, au contraire, du même ordre que ceux que nous offrent certaines graines qui ne produisent dans le sable calciné que des rudiments de plantes, tandis que d'autres graines, semées dans les mêmes conditions, produisent des plantes complètes.

C'est en vain qu'on voudrait constater une absorption d'azote en semant des graines de colza ou de tabac dans le sable calciné : le résultat est invariablement négatif. Jamais l'azote de la plante ne va au delà de l'azote de la graine; avec le blé, au contraire, la végétation suit son cours, et la récolte accuse toujours un excédant d'azote.

Dans ce cas particulier, la différence vient de ce que, ni les graines de colza, ni les graines de tabac ne suffisent à la formation des premières feuilles, tandis que les grains de blé y pourvoient amplement. Comment des plantes qui n'ont que des feuilles rudimentaires pourraient-elles vivre et prospérer aux dépens de l'air seul?

3. Ceci nous explique encore pourquoi les choses se passent tout autrement, suivant qu'on sème dans le sable calciné une graine de tabac, ou suivant qu'on repique dans le même sable un pied de tabac, venu dans la bonne terre. Lorsqu'on procède par semis, on n'obtient rien : à peine un vestige appréciable de plante. Lorsqu'on a recours à un

pied venu dans la bonne terre, après un temps d'arrêt de quelques jours, employé par la plante à former de nouvelles racines, la végétation reprend son cours un moment suspendu, et, après deux ou trois mois de culture, le pied de tabac pèse de dix à deux cents fois plus qu'au début de l'expérience, et il accuse une absorption d'azote de $0^{gr},040$ à $0^{gr},150$.

Ici encore les résultats diffèrent parce que le pied de tabac qu'on transplante est pourvu de feuilles, tandis que la graine de tabac, qui pèse à peine un milligramme ou deux, ne peut pourvoir à la formation de ces organes.

4. Tous ces effets sont du même ordre et se rangent sous la même loi. Ils dépendent entièrement de la quantité de matière nutritive dont la plante est pourvue pendant la germination. Peu importe que cette matière vienne de la graine ou du sol. Si la quantité de cette matière suffit à la formation des premières feuilles, la plante prospère, et la récolte accuse l'absorption d'une certaine quantité d'azote. Dans le cas contraire, si les premières feuilles ne peuvent se former, la végétation n'est qu'une végétation incomplète et rudimentaire. Comment pourrait-il en être autrement? Ne savons-nous pas que pendant la germination les plantes ne tirent rien de l'atmosphère, que pendant toute cette période elles ne vivent qu'aux dépens de la graine et du sol?

Voilà donc finalement pourquoi le sens du résultat change suivant la nature des graines sur lesquelles on opère, ou suivant la quantité de nitre qu'on ajoute au sable, lorsque les graines ne peuvent à elles seules conduire les plantes au delà de la période d'incubation.

Pour obtenir dans le sable calciné une végétation complète, il faut avant toute chose que la plante puisse dépasser la période embryonnaire. Peu importe qu'elle en trouve les moyens dans la graine ou dans un engrais additionnel. Et voilà finalement pourquoi, je le répète encore, avec une même graine qui est insuffisante pour conduire la jeune

plante au delà de la période embryonnaire, le sens du résultat change, suivant la quantité de nitre qu'on ajoute au sable.

Lorsqu'on a fait plusieurs fois l'expérience des colzas cultivés avec 1 gramme de nitre, l'aspect seul des plantes décèle le moment où l'absorption de l'azote de l'air commence. Tant que le sol contient du nitre, les feuilles sont d'un beau vert foncé. Lorsque le nitre commence à manquer, la nuance des feuilles devient plus tendre. Les feuilles inférieures jaunissent, puis elles se détachent de la plante mère; car c'est un caractère propre aux végétations venues dans le sable calciné, que les feuilles les plus anciennes aident à la formation des feuilles les plus récentes.

5. Ainsi, de ce qui précède il résulte qu'on peut, au moyen du nitre, produire à volonté ou ne pas produire une absorption d'azote; j'ajoute que, lorsque cette absorption a lieu, *elle provient de l'azote gazeux de l'atmosphère.* Du reste, afin d'éviter toute espèce d'équivoques, je préciserai par quelques chiffres les conclusions qui précèdent; je reprendrai ensuite la discussion des expériences auxquelles je les emprunte.

E. Le 13 juillet 1855, on a semé dix graines de colza dans 1 kilogramme de sable calciné, auquel on ajoute 1 gramme de nitre. On a fait la récolte le 11 septembre.

Semence desséchée à 100 degrés...	$0^{gr},031$	
Azote du nitre et de la semence...		$0^{gr},140$
Récolte desséchée à 100 degrés....	$7^{gr},75$	
Azote de la récolte.............		$0^{gr},197$

Azote tiré de l'air.... $0^{gr},057$.

F. Préparée et conduite comme la précédente; finie le 4 octobre. Dès le début, la végétation a prospéré plus que dans les autres pots.

Semence desséchée à 100 degrés...	$0^{gr},031$	
Azote du nitre et de la semence..		$0^{gr},140$
Récolte desséchée à 100 degrés....	$15^{gr},30$	
Azote de la récolte.............		$0^{gr},374$
Azote tiré de l'air... $0^{gr},234$.		

La récolte égale 493 fois la semence.

G. Préparée et conduite comme les deux précédentes. Semé le 7 janvier 1856, récolté le 2 mai.

Semence desséchée à 100 degrés...	$0^{gr},031$	
Azote du nitre et de la semence...		$0^{gr},140$
Récolte desséchée à 100 degrés...	$10^{gr},77$	
Azote de la récolte.............		$0^{gr},216$
Azote tiré de l'air... $0^{gr},076$.		

La récolte égale 347 fois la semence.

A deux reprises différentes (le 21 février et le 20 mars) le voisinage d'une bouche de chaleur a desséché une partie des feuilles.

H. Préparée et conduite comme la précédente. Commencée le 2 avril et finie le 4 août.

Semence desséchée à 100 degrés...	$0^{gr},031$	
Azote du nitre et de la semence....		$0^{gr},140$
Récolte desséchée à 100 degrés...	$22^{gr},23$	
Azote de la récolte		$0^{gr},250$
Azote tiré de l'air... $0^{gr},110$.		

La récolte égale 717 fois la semence.

Cette culture est représentée dans le dessin photographique qui est à la fin de mon Mémoire.

6. Ainsi, avec 1 gramme de nitre, la récolte peut s'élever jusqu'à 717 fois le poids de la semence, et la quantité d'azote absorbé peut aller jusqu'à $0^{gr},234$, c'est-à-dire qu'ayant ajouté au sol $0^{gr},140$ d'azote, j'en ai retiré une fois $0^{gr},190$, une autre fois $0^{gr},216$, puis $0^{gr},250$, et une dernière fois $0^{gr},374$.

J'ai dit et je répète que l'excédant d'azote accusé par les récoltes vient de l'azote de l'air. A cette conclusion on peut faire, il est vrai, deux objections principales.

On peut attribuer l'excès d'azote à une nitrification spontanée : sans parler des tentatives infructueuses de M. Reiset et des miennes propres pour reconnaître la réalité de cette supposition, je demande à mon tour pourquoi cette formation de nitre n'a pas lieu lorsqu'on ajoute au sable $0^{gr},50$ de ce sel, et pourquoi elle se produit lorsqu'on en porte la quantité à 1 gramme?

On peut dire encore que l'excédant d'azote vient de l'ammoniaque de l'air : cette fois encore je demande pourquoi l'influence de l'ammoniaque se fait exclusivement sentir sur les pots qui reçoivent 1 gramme de nitre, et pourquoi elle est sans action sur ceux qui n'en reçoivent que $0^{gr},50$?

Reconnaissons donc que ces objections n'ont aucun fondement, et concluons que l'excédant d'azote vient de l'azote de l'atmosphère.

7. Les expériences qui précèdent ont donc pour résultat de marquer, mieux que ne l'avaient fait mes recherches antérieures, le moment précis où l'absorption de l'azote commence. Elles nous apprennent de plus que les traces d'ammoniaque que l'air contient n'ont pas une influence appréciable sur la végétation. Ce résultat est important, car à l'avenir on pourra opérer à l'air libre pour étudier le rôle de l'azote, sans avoir recours aux appareils qu'on a dû employer à l'origine, lorsqu'on ne savait rien de précis ni sur la quantité d'ammoniaque que l'air contient, ni sur le rôle que cette ammoniaque pouvait jouer.

8. L'emploi des nitrates a un autre avantage, c'est de rendre les expériences plus faciles, les résultats plus concordants, que lorsqu'on opère dans le sable seul, parce qu'alors on s'éloigne moins des conditions naturelles. Comme plante, qu'on peut employer avec avantage, je recommande

le colza d'hiver pour les cultures d'automne, et le blé de mars pour les cultures de printemps.

On connaît les résultats que j'ai obtenus avec le colza; il me reste à présenter ceux que le blé m'a fournis.

I. Le 10 mars 1856, on a semé vingt grains de blé de mars, dans 1 kilogramme de sable calciné, sans addition d'aucune matière azotée; on a fait la récolte le 28 août.

	I.		Azote.
Paille........	4,18 gr	6gr,25	0gr,032
Racines........	2,08		
37 grains......	1,38		0gr,021
	7,64		0gr,053

Azote de la semence...	0gr,016
Azote tiré de l'air.....	0gr,037

	II.		Azote.
Paille........	4,69 gr	6gr,75	0gr,033
Racines........	2,06		
49 grains......	1,88		0gr,028
	8,63		0gr,061

Azote tiré de l'air..... 0gr,045

J. Vingt grains du même blé, cultivés dans les mêmes conditions, le sable ayant reçu 0gr,792 de nitrate de potasse, soit 0gr,110 azote, ont produit :

	I.		Azote.
Paille........	13,70 gr	20gr,70	0gr,122
Racines......	7,00		
144 grain...	6,20		0gr,096
	26,90		0gr,218

Azote de la semence et du nitre..........	0gr,126
Azote tiré de l'air.....	0gr,092

	H.		Azote.
	gr		
Paille...........	12,72	19gr,22	0gr,110
Racines........	6,50		
154 grains.....	7,30		0gr,114
	26,52		0gr,224

Azote de la semence et du nitre...........	0gr,126
Azote tiré de l'air.....	0gr,098

A propos de ces quatre résultats, je reprends les objections que j'ai présentées il y a un moment. Veut-on attribuer l'excédant d'azote à une nitrification spontanée, à une substance azotée contenue dans le sable, à de l'ammôniaque contenue dans l'eau distillée? Alors je demande pourquoi l'excédant d'azote est plus fort dans les pots cultivés au nitre que dans les pots au sable calciné pur? Veut-on que l'excédant d'azote vienne de l'ammoniaque de l'air? Je demande encore pourquoi l'ammoniaque, qui a agi sur le blé, n'a pas agi sur les colzas cultivés avec 0gr,50 de nitre? Je le répète, aucune de ces objections n'est fondée, et l'azote gazeux de l'air peut seul rendre compte de l'excédant d'azote accusé par les récoltes.

9. Par tout ce qui précède, on voit qu'il n'est pas indifférent d'employer une quantité quelconque de nitre. J'ai adopté le chiffre 0gr,792 pour le blé de mars, parce qu'une expérience antérieure m'avait appris la quantité maximum d'azote que vingt pieds de blé peuvent absorber dans les conditions où je devais opérer, et que je savais par d'autres expériences que l'absorption de l'azote de l'air ne commence qu'après l'entier épuisement du nitre.

Pour qu'une absorption d'azote se produisît, il fallait donc rester en deçà d'une certaine limite.

Voici quelques expériences propres à justifier cette assertion.

K. Le 19 janvier 1856 on a semé 20 grains de blé pou-

lard dans 1 kilogramme de sable calciné, auquel on avait ajouté $1^{gr},765$ de nitre, soit $0^{gr},244$ d'azote. On a fait la récolte le 25 juin au moment de la floraison. Elle a produit :

		Azote.	
	gr	gr	
Paille et racines.........	26,87	0,217	$0^{gr},261$
Sable employé comme sol.	1005,00	0,044	

Azote de la semence et du nitre......		$0^{gr},265$
Azote tiré de l'air........	$0^{gr},000$	

A la date du 25 juin, la récolte n'avait encore rien emprunté à l'air.

L. La même expérience, continuée jusqu'au 13 août, a produit :

			Azote.	
	gr			
Paille.......	23,73	$38^{gr},12$	$0^{gr},285$	$0^{gr},350$
Racines	14,38			
119 grains...	3,45		$0^{gr},065$	
	41,56			

Azote de la semence et du nitre.............		$0^{gr},265$
Azote tiré de l'air............	$0^{gr},090$	

Si l'on tient compte de l'azote restant dans le sol, le résultat devient :

		gr
Azote de la récolte.........		0,350
Azote restant dans le sol....		0,047
		0,397
Azote tiré de l'air...	$0^{gr},132$	

M. Je rapporterai encore les résultats d'une expérience faite en 1855 sur le blé poulard.

Le 20 mars 1855, on a semé vingt grains de blé poulard dans 1 kilogramme de sable, auquel on a ajouté $1^{gr},72$ de nitre, soit $0^{gr},238$ d'azote. On a fait la récolte le 19 septembre.

			Azote.	
Paille et racines.	36gr,04	37gr,37	0gr,266	0gr,308
84 grains......	1,33		0,042	

Azote de la semence et du nitre............. 0gr,259
Azote tiré de l'air....... 0gr,049

Si l'on tient compte de l'azote qui restait dans le sol, le résultat devient :

Azote de la récolte..........	0gr,308
Azote restant dans le sable....	0,039
	0,347

Azote de la semence et du nitre 0gr,259
Azote tiré de l'air............ 0gr,088

§ III.

1. L'absorption des nitrates par les plantes soulève encore quelques questions d'un grand intérêt. A quel état l'azote du nitre est-il absorbé ? L'absorption est-elle pure et simple ? Est-elle précédée par un changement d'état ? En ce moment on semble contester l'absorption directe ; on incline vers l'opinion que le nitre se change en ammoniaque, et on attribue à ce changement l'efficacité du nitre comme engrais. Mais si ce changement avait lieu, à égalité d'azote, le sel ammoniac aurait plus d'action sur les plantes que le nitre. Or, c'est précisément le contraire. Sur le colza la différence va presque du simple au double, et elle se manifeste dès le début de l'expérience. Sur le blé, elle est moindre, quoique considérable encore. Du reste, forte ou faible, du moment que le nitre agit plus que les sels ammoniacaux, il est bien évident que le changement supposé n'a pas lieu.

On peut se faire une idée des différences qu'on constate sous ce rapport par l'inspection du dessin photographique qu'on trouve à la fin de mon Mémoire. Chaque rectangle du dessin équivaut à 10 centimètres carrés.

Pour compléter ce premier renseignement, je rapporterai encore les expériences suivantes.

N. Le 22 juillet on a semé huit graines de colza dans 1 kilogramme de sable, auquel on avait ajouté 0gr,50 de nitre dans un cas, et 0gr,25 de sel ammoniac dans l'autre. On a fait la récolte le 6 septembre.

Culture au nitre.		Culture au sel ammoniac.	
Récolte sèche..	5gr,450	Récolte sèche..	3gr,200
Azote........	0gr,070	Azote........	0gr,043

O. Préparée et conduite comme la précédente, commencée et finie le même jour.

Récolte sèche..	5gr,140	Récolte sèche..	3gr,290
Azote........	0gr,066	Azote........	0gr,045

P. Commencée le 19 juillet, finie le 14 octobre, on a employé 1 gramme de nitre.

Culture au nitre.		Culture au sel ammoniac.	
Récolte sèche..	15gr,20	Récolte sèche..	6gr,80
Azote........	0gr,374	Azote........	0gr,122

J'ai fait sur le blé une série d'expériences que j'ai étendues à trois sels ammoniacaux. En voici les résultats.

Q. Vingt grains de blé de mars cultivés avec 0gr,772 de nitrate de potasse, soit 0gr,110 d'azote, ont produit :

	I.		Azote.
	gr		
Paille........	13,70	20gr,70	0gr,122
Racines........	7,00		
144 grains.....	6,20		0gr,096
	26,90		0gr,218

	II.		Azote.
	gr		
Paille........	12,72	19gr,22	0gr,110
Racines........	6,50		
154 grains.....	7,30		0gr,114
	26,52		0gr,224

R. Vingt grains du même blé cultivés avec $0^{gr},419$ de sel ammoniac.

	I.		Azote.
	gr		
Paille........	11,432	$15^{gr},39$	$0^{gr},083$
Racines.......	3,967		
111 grains.....	4,935		$0^{gr},078$
	20,334		$0^{gr},161$

	II.		Azote.
	gr		
Paille........	9,425	$13^{gr},79$	$0^{gr},070$
Racines......	4,370		
80 grains....	3,542		$0^{gr},054$
	17,337		$0^{gr},124$

S. Vingt grains du même blé avec $0^{gr},314$ de nitrate d'ammoniaque, soit $0^{gr},110$ d'azote.

	I.		Azote.
	gr		
Paille........	8,86	$12^{gr},20$	$0^{gr},057$
Racines......	3,34		
85 grains....	3,72		$0^{gr},061$
	15,82		$0^{gr},118$

	II.		Azote.
	gr		
Paille........	10,62	$14^{gr},56$	$0^{gr},061$
Racines......	3,94		
126 grains....	5,86		$0^{gr},088$
	20,40		$0^{gr},149$

T. Vingt grains du même blé, cultivés avec $0^{gr},850$ de phosphate d'ammoniaque.

	I.		Azote.
	gr		
Paille........	9,18	$12^{gr},96$	$0^{gr},065$
Racines......	3,78		
Grains.......	3,77		$0^{gr},051$
	16,73		$0^{gr},116$

	II.		Azote.
	gr		
Paille	10,78	$15^{gr},82$	$0^{gr},082$
Racines......	5,04		
100 grains....	4,34		$0^{gr},068$
	20,16		$0^{gr},150$

MATIÈRES employées comme engrais.		PAILLE et RACINES.	GRAINES.	MOYENNES des récoltes.	AZOTE de chaque récolte.	AZOTE moyen des récoltes.
		gr	gr	gr	gr	gr
Nitre	I.	20,70	6,20	26,71	0,218	0,221
	II.	19,22	7,30		0,224	
Sel ammoniac	I.	15,10	4,93	18,83	0,161	0,142
	II.	17,34	3,54		0,124	
Nitre et ammon.	I.	12,20	3,72	18,32	0,118	0,133
	II.	14,87	5,86		0,149	
Phosphate d'ammoniaque	I.	12,96	3,77	18,40	0,116	0,133
	II.	15,82	4,34		0,150	

2. Ainsi sous ce rapport le doute n'est pas possible. Le nitre ne se change pas en ammoniaque. Reste la question de savoir si l'azote et l'oxygène sont fixés en même temps, ou si la fixation de l'azote est accompagnée par un dégagement d'oxygène, comme cela a lieu pour l'acide carbonique. En ce moment mes expériences ne me permettent pas de répondre à cette question. Je me borne donc à la poser et me réserve de la traiter dans un travail spécial.

L'idée que les végétaux sont des appareils de réduction et que toute assimilation est chez eux le produit d'une action réductive, est une de ces généralisations anticipées qu'une étude attentive des phénomènes ne confirme presque jamais. Pour l'azote en particulier, cette opinion se trouve en opposition avec les faits les plus avérés. En effet, l'azote peut être absorbé sous trois formes différentes : à l'état d'azote gazeux, à l'état d'ammoniaque et à l'état de nitrate. Il est bien diffficile d'admettre que la fixation de l'azote se fait dans ces trois cas de la même manière et qu'elle est le produit de la même réaction. On peut concevoir, il est vrai, la possibilité d'une action réductive lorsqu'il s'agit du nitre; mais comment la concevrait-on lorsque l'azote vient

de l'ammoniaque, celle-ci n'admettant pas l'oxygène au nombre de ses constituants? Sans nier que l'assimilation du carbone ne soit le résultat d'un effet de réduction, lorsqu'elle s'opère aux dépens de l'acide carbonique de l'air, rien ne prouve cependant que tout le mécanisme de la nutrition végétale repose sur une action de ce genre. Une étude attentive des conditions diverses dans lesquelles l'assimilation de l'azote se produit, tend au contraire à nous démontrer que l'assimilation d'un même élément peut se faire avec une égale facilité par le jeu de réactions contraires.

Mais je m'aperçois que je m'éloigne du sujet principal de ce Mémoire. J'y reviens donc, et pour conclure, je me résume dans les propositions suivantes :

1°. Au moyen du nitre on peut prouver, sans le secours d'aucun appareil, que les plantes absorbent et s'assimilent l'azote gazeux de l'atmosphère.

2°. Le nitre agit par son azote. Il est absorbé à l'état de nitre.

3°. A égalité d'azote, le nitre agit plus que les sels ammoniacaux (1).

(1) Dès 1844, M. Kuhlmann avait constaté le même fait, en opérant sur une prairie naturelle :

1844.	Engrais employé sur un hectare. kil	Récolte obtenue. kil	Excédant de la récolte. kil
Terre non fumée	"	3820	"
Terre fumée avec du sulfate d'ammon.	250	5564	1744
Nitrate de soude	250	5590	1870
1845. Sur une autre prairie :			
Terre sans engrais	"	7744	"
Terre fumée avec du sel ammoniac	200	9388	644
Nitrate de soude	200	9543	1799

KUHLMANN, *Expériences chimiques et agronomiques*, 1847, pages 59 et 85.

Au lieu d'employer des quantités d'engrais contenant un poids invariable d'azote, M. Kuhlmann a employé un poids invariable d'engrais contenant des quantités d'azote inégales, d'où il suit que si le nitrate de soude, qui contient 15,74 d'azote pour 100, agit autant que le sel ammoniac, qui contient 20,8 pour 100 (dans l'état où M. Kuhlmann l'a employé), a égalité d'azote le nitrate agit plus que les sels ammoniacaux.

TROISIÈME PARTIE.

COMMENT LA NATURE DES PRODUITS QUI SE FORMENT PENDANT LA DÉCOMPOSITION DES FUMIERS PROUVE QUE LES PLANTES ABSORBENT L'AZOTE GAZEUX DE L'ATMOSPHÈRE.

1. Lorsque les corps de nature organique éprouvent la fermentation putride, ces corps perdent une partie importante de leur azote à l'état d'azote gazeux. M. Reiset, à qui la science est redevable de ce fait important, l'a découvert au moyen de l'appareil qu'il avait employé, de concert avec M. Regnault, pour étudier la respiration des animaux (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXVI).

Les résultats obtenus dans ces conditions sont susceptibles d'une grande précision. L'appareil se compose essentiellement d'une grande cloche de cristal, dans laquelle les matières se décomposent, et de deux organes accessoires, destinés à absorber l'acide carbonique qui se produit pendant cette décomposition. A mesure que cette absorption s'opère, il afflue dans l'intérieur de la cloche un volume d'oxygène précisément égal à celui de l'acide carbonique absorbé. Il résulte de là que la composition de l'air contenu dans la cloche, toujours troublée et toujours rétablie, reste constante, à moins qu'il ne se produise, en même temps que l'acide carbonique, un autre gaz que la potasse ne puisse pas absorber. Si ce gaz est de l'azote, par exemple, le rapport primitif entre l'oxygène et l'azote change, et l'analyse eudiométrique du nouveau mélange accuse combien il s'est produit d'azote. En opérant dans ces conditions, M. Reiset a reconnu que cette production d'azote est un phénomène général, auquel aucune matière organique ne fait défaut (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome LXII, page 53).

2. Avant que M. Reiset eût publié ses belles recherches, j'avais été conduit moi-même au même résultat par un

chemin plus détourné. Le 17 décembre 1855 j'adressai à l'Académie des Sciences une Note sous pli cacheté dans laquelle je formulais les trois propositions suivantes :

1°. Les graines de lupin en voie de décomposition (il est probable que toutes les matières organiques sont dans le même cas) perdent une partie importante de leur azote.

2°. Cette perte se fait en partie à l'état d'ammoniaque et en partie à l'état d'*azote gazeux*.

3°. Dans les conditions où ce dégagement d'azote se produit, il ne se forme pas de nitrate (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XLIII, page 145, juillet 1856).

En rappelant les résultats de mes recherches et l'époque de leur publication, je n'ai pas l'intention d'élever une réclamation de priorité au préjudice de M. Reiset, mais simplement de montrer que j'étais arrivé à constater le même fait par une voie différente, et que j'ai fondé le premier sur ce fait une démonstration nouvelle pour prouver que les plantes s'assimilent l'azote à l'état gazeux.

3. Je diviserai cette démonstration en deux parties. Dans la première, je ferai connaître la nature des produits qui se forment lorsqu'une matière organique se décompose tout naturellement et en dehors de toute influence perturbatrice. Dans la seconde, je reprendrai la même étude lorsque la décomposition de cette matière se produit dans un sol qui est cultivé.

Pour résoudre la première partie du problème, le 19 mars 1855 je fis l'expérience suivante :

*I**. Dans un pot plein de sable calciné et préparé comme je l'indique page 200, j'ajoutai $4^{gr},015$ de graine de lupin en poudre, soit $0^{gr},230$ d'azote (1). Le pot fut placé dans une cuvette de faïence qui contenait un litre d'eau distillée, et le tout enfermé dans une petite cloche hermétique-

(1) La graine avait digéré pendant six mois dans de l'eau chargée d'acide carbonique, pour la dépouiller des phosphates et de tous les sels terreux qu'elle pouvait contenir.

ment fermée. Tous les jours on faisait passer dans l'intérieur de la cloche 500 litres d'air dépouillé de tout principe azoté autre que l'azote gazeux, par un tamisage énergique à travers plusieurs flacons remplis de ponce imbibée d'acide sulfurique pour passer de là à travers plusieurs autres flacons remplis de potasse imbibée d'une dissolution de bicarbonate de soude. Au sortir de la cloche, l'air passait dans un tube à boule rempli d'acide chlorhydrique étendu d'eau. Sous l'action de la température extérieure, l'eau qui mouillait le sable s'évaporait en partie, et venait se condenser sur toute la surface intérieure de la cloche, et de là venait se réunir au fond de l'appareil. Tous les quinze jours on recueillait l'eau ainsi condensée. On y ajoutait 1 gramme d'acide oxalique et on évaporait jusqu'à siccité. L'acide hydrochlorique du tube à boule était traité de la même manière. Enfin on brûlait les deux résidus au moyen de la chaux sodée, comme s'il se fût agi d'une analyse ordinaire.

L'azote recueilli dans ces conditions représente celui que la matière a perdu à l'état d'ammoniaque. Il n'est peut-être pas inutile de remarquer que la vapeur d'eau qui se condense sur la surface intérieure de la cloche en contient la plus grande partie. Quoi qu'il en soit, du 10 mars au 15 juillet, on a recueilli par ce procédé les quantités suivantes d'azote :

	gr
Du 19 mars au 12 avril.....	0,00997
Du 13 avril au 30 avril.....	0,01800
Du 30 avril au 15 mai......	0,00900
Du 15 mai au 26 mai......	0,00550
Du 26 mai au 15 juin.....	0,00600
Du 15 juin au 26 juin.....	0,00550
Du 26 juin au 10 juillet....	0,00441
	0,05838

Ainsi en trois mois le pot a perdu 0gr,058 d'azote à l'état

d'ammoniaque. A la fin de l'expérience le pot fut mis à l'étuve et son contenu versé sur un tamis en toile métallique, pour séparer la brique du sable. Le poids du sable s'éleva à 1001 grammes, dans 100 grammes duquel l'analyse accusait $0^{gr},0093$ d'azote. Le résultat définitif de l'expérience devient donc :

Avant l'expérience :

Azote ajouté au sable............		$0^{gr},238$
Azote recueilli à l'état d'ammoniaque	0,058	
Azote restant dans le sable........	0,093	
	0,151	0,238
Azote perdu à un état indéterminé.	0,087	

Je pensai d'abord à la formation d'un nitrate. 200 grammes de sable et 100 grammes de brique, lavés à l'eau distillée, ne m'en fournirent pas trace. En présence de ce résultat, *j'admis que la perte s'était faite à l'état d'azote gazeux*. Les expériences de M. Reiset ont fait passer cette supposition dans le domaine des réalités.

Quelle que soit l'importance qu'on attache à mes propres recherches, l'expérience qui précède nous a fait connaître combien $4^{gr},015$ en graine de lupin abandonnée à elle-même ont perdu d'azote en se décomposant, et pour combien l'ammoniaque figure dans cette perte. Nous allons voir maintenant ce qui arrive lorsque la même quantité de graine de lupin se décompose dans du sable qui est cultivé.

U. Le 19 mars on prépara sept pots comme celui de l'expérience précédente, et on sema dans chaque pot vingt grains de blé poulard. Par l'engrais et la semence, chaque pot avait reçu $0^{gr},259$ d'azote.

Le 25 mars, la germination était complète : seulement le blé poulard étant un blé d'hiver, chaque grain poussa plusieurs tiges herbacées au lieu d'un chaume unique. Le blé talla beaucoup. Désespérant même qu'il vînt à maturité, le 13 juillet je me décidai à faire la récolte de cinq pots, me

réservant de prolonger l'expérience plus longtemps sur les deux autres. Après avoir enlevé les récoltes, chaque pot fut mis à l'étuve, et lorsque le sable fut sec, on vida chaque pot séparément sur un tamis pour séparer le sable des racines et de la brique. Enfin le sable de chaque pot fut analysé et on obtint finalement les résultats suivants :

	Azote.	
	gr	
Pot n° 1.......	0,091	Moyenne.
Pot n° 2........	0,099	0,099
Pot n° 3	0,100	
Pot n° 4........	0,102	
Pot n° 5...	0,106	

Le sable du pot sans végétation ayant accusé $0^{gr},093$, c'est-à-dire une perte égale, il en résulte que la perte est indépendante de la végétation. Cette expérience nous prouve de plus que la graine de lupin n'a pas agi sur les plantes par une absorption directe, mais par les produits formés pendant sa décomposition.

3. Lorsque nous avons rapporté le résultat de la première expérience, de celle qui était destinée à nous faire connaître la quantité d'ammoniaque perdue par la graine de lupin, nous avons dit que cette perte s'élevait à $0^{gr},058$ d'azote.

S'il est vrai que les plantes ne puissent s'assimiler l'azote qu'à l'état d'ammoniaque et de nitre, les récoltes des cinq expériences rapportées plus haut ne devront pas contenir plus de $0^{gr},058$ d'azote, lesquels augmentés de $0^{gr},021$ contenus dans la semence, font un total de $0^{gr},079$. Or voici ce que l'expérience accuse :

	Récolte sèche.	Azote.
	gr	gr
Pot n° 1.	14,15	0,116
Pot n° 2..	16,72	0,142
Pot n° 3..	14,37.	0,123
Pot n° 4........	9,40	0,090 (1)
Pot n° 5........	17,50	0,152

(1) Pas de phosphate dans le pot.

Toutes les récoltes contenant plus de $0^{gr},079$ d'azote, l'ammoniaque venu de l'engrais n'en peut rendre compte : l'absence de toute nitrification empêche qu'on fasse intervenir ces sels. Il ne reste donc plus qu'une absorption directe et immédiate d'azote gazeux.

A cet égard nous remarquerons même qu'une perte d'azote, si faible qu'on la suppose, implique la nécessité d'une absorption directe; car comment s'y prendrait-on pour expliquer l'expérience du pot n° 5, dans laquelle l'azote fixé par la récolte égale juste l'azote perdu par le fumier ?

En effet :

Avant l'expérience.

	Azote.	
20 grains de blé.........	$0^{gr},021$	$0^{gr},259$
$4^{gr},015$ de graine de lupin..	0,238	

Après l'expérience.

	Azote.	
$17^{gr},5$ de récolte..........	$0^{gr},152$	$0^{gr},258$
Restant dans le sable......	0,106	

4. On peut faire deux objections contre la conclusion d'une absorption directe. On peut d'abord nier le résultat ou le déclarer entaché d'inexactitude. Sur ce premier point, la réponse est facile. Les résultats qui précèdent ne sont pas sans antécédent dans la science, et je puis pour les défendre me couvrir d'une expérience à laquelle je suis étranger, et qui est conforme à mes conclusions (1). La seconde objection est plus spécieuse. On peut dire que l'azote à l'état naissant que le fumier dégage n'est pas de l'azote ordinaire; qu'il est bien possible en effet que les

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXVII, page 606.

plantes absorbent l'azote sous cette forme, mais que cela ne prouve rien en faveur d'une absorption d'azote opérée aux dépens de l'atmosphère.

A mon tour je réponds : Sur les sept pots mis en expérience le 19 mars, cinq ont été récoltés le 13 juillet, mais les deux autres n'ont été récoltés que le 20 septembre. Or voici ce que ces deux-là ont produit :

			RÉCOLTE.	AZOTE de la récolte.	AZOTE du sable.	AZOTE total.
Pot n° 6.	Paille ...	gr 22,24	gr 23,24	gr 0,188	gr 0,096	gr 0,285
	Grains...	0,82				
Pot n° 7.	Paille.. .	20,34	21,36	0,169	0,103	0,272
	Grains...	0,42				

Les deux récoltes accusent une absorption d'azote supérieure à la perte totale éprouvée par le fumier. Il faut donc admettre une absorption indépendante de l'azote naissant produit par la décomposition du fumier ? Mais les deux expériences qui précèdent n'ayant pas d'analogues dans la science, je reviens à l'expérience du pot n° 5, et à son aide je vais montrer que dans toutes les expériences que je viens de rapporter, il y a eu absorption d'azote gazeux.

Dans cette expérience, avons-nous dit, l'azote fixé par la récolte est juste égal à l'azote perdu par le fumier. Mais de ce qu'il y a égalité entre ces deux quantités, s'ensuit-il que l'une soit originaire de l'autre ? Sans nier qu'il en puisse être ainsi, j'ai voulu cependant m'en assurer, et pour y parvenir, j'ai fait cette année les deux expériences suivantes.

V. J'ai enfermé dans une cloche quatre pots remplis de sable, j'ai ajouté au sable de chaque pot $1^{gr},855$ de graines

de lupin, soit 0gr110 d'azote par pot. J'ai placé dans une autre cloche quatre pots préparés de la même manière, et j'ai semé dans chaque pot vingt grains de blé de mars. L'ammoniaque était recueillie, dans les deux cas, par le procédé que j'ai décrit à l'expérience *T**.

	Cloche sans plante. Azote.	Cloche avec plante. Azote.
	gr	gr
Du 10 mars au 10 avril....	0,0171	0,00858
Du 10 avril au 25 avril.. .	0,0088	0,00415
Du 25 avril au 10 mai. ..	0,0057	0,00282
Du 10 mai au 25 mai. ...	0,0082	0,00433
Du 25 mai au 10 juin. ...	0,0077	0,00303
Du 10 juin au 25 juin....	0,0091	0,00274
Du 25 juin au 10 juillet...	0,0080	0,00427
Du 10 juillet au 25 juillet...	0,0129	0,01100
	0,0775	0,04092

Mais si les plantes n'absorbent qu'une partie de l'ammoniaque dégagée par les fumiers, est-il présumable qu'elles absorbent plus efficacement l'azote dégagé à l'état gazeux, et du reste, l'eussent-elles absorbé, ne faudrait-il pas recourir à l'atmosphère pour compenser l'ammoniaque perdue? Ces expériences nous ramènent donc encore à une absorption d'azote gazeux?

Comme confirmation des résultats qui précèdent, je rapporterai les résultats des expériences suivantes, faites cette année en opérant sur le blé de mars.

X. Le 10 mars 1856, on a rempli cinq pots avec 1000 grammes de sable, pur et calciné, auquel on a ajouté 1gr,855 de graine de lupin en poudre, soit 0gr,110 d'azote par pot. Le 25 juillet, on a recueilli et desséché le sable de chaque pot, il contenait les quantités suivantes d'azote (1) :

(1) Les quatre premiers étaient enfermés dans une cloche : ce sont ceux de l'expérience *V*. On a laissé le cinquième à l'air libre.

	Azote.	
	gr	
Pot nº 1......	0,044	En moyenne. $0^{gr},041$
Pot nº 2......	0,047	
Pot nº 3......	0,040	
Pot nº 4......	0,032	
Pot nº 5......	0,040	

Ainsi chaque pot a perdu en moyenne $0^{gr},70$ d'azote du 10 mars au 25 juillet.

Y. Le 10 mars 1856, on a préparé quatre pots comme les précédents, et on a semé dans chaque pot vingt grains de blé de mars. Le 25 juillet, on a fait la récolte. Le sable de chaque pot contenait les quantités suivantes d'azote :

	gr	
Pot nº 1......	0,046	En moyenne. $0^{gr},042$
Pot nº 2......	0,046	
Pot nº 3......	0,038	
Pot nº 4......	0,040	

Ainsi les pots cultivés ont perdu sensiblement la même quantité d'azote que les pots sans culture. C'est la reproduction du résultat que j'ai rapporté à l'expérience *U*.

Z. Chaque pot de l'expérience précédente a produit les récoltes suivantes :

	I.		Azote.
	gr		
Paille......	11,74	$17^{gr},44$	$0^{gr},078$
Racines....	5,70		
98 grains...	4,32		$0^{gr},061$
	21,76		$0^{gr},139$

Avec l'azote du sable :

	gr
Azote de la récolte.........	0,139
Azote resté dans le sable....	0,046
	0,185

II.			Azote.
Paille......	11gr,68	15gr,94	0gr,073
Racines.....	4,26		
109 grains...	4,66		0gr,065
	20,60		0gr,138

Avec l'azote du sol :

Azote de la récolte.........	0gr,138
Azote resté dans le sable....	0,046
	0,184

III.			Azote.
Paille......	9gr,17	14gr,68	0gr,070
Racines....	5,51		
98 grains...	3,41		0gr,042
	18,09		0gr,112

Avec l'azote du sol :

Azote de la récolte.........	0gr,112
Azote resté dans le sable. ..	0,038
	0,150

IV.			Azote.
Paille.......	9gr,56	14gr,49	0gr,063
Racines.....	4,93		
93 grains...	3,34		0gr,055
	17,83		0gr,118

Avec l'azote du sable :

Azote de la récolte..... .	0gr,118
Azote du sable..........	0,040
	0,158

Ainsi, chaque pot ayant reçu 0gr,126 d'azote par le fumier et les semences, les récoltes, augmentées de l'azote du sol, ont accusé les quantités suivantes :

	Azote employé.	Azote obtenu.	Azote excédant.
	gr	gr	gr
Pot n° 1.....	0,126	0,185	0,059
Pot n° 2.....	0,126	0,184	0,058
Pot n° 3.....	0,126	0,150	0,024
Pot n° 4.....	0,126	0,158	0,032
	0,504	0,677	0,173

c'est-à-dire que, sans tenir compte de l'azote perdu par le sol, l'expérience accuse un excédant et reproduit en petit ce qui arrive dans la grande culture.

Aa. Voulant répéter la même expérience avec une autre matière azotée, le 10 mars, j'ai mis dans un pot 1000 grammes de sable pur, auquel j'ai mêlé 13gr,55 de sablegélatiné (1) ou 0gr,110 d'azote. Le 25 juillet, le sable contenait :

Azote........ 0gr,043

Ab. Le 10 mars, on a préparé deux pots semblables, et on a semé vingt grains de blé de mars dans chacun. Le 25 juillet on a fait la récolte. Le sable de chaque pot, séché et analysé, contenait :

Pot n° 1...... 0gr,042
Pot n° 2...... 0gr,045

Ac. Les récoltes séchées et analysées ont fourni :

	I.		Azote.
	gr		
Paille.......	12,27	16gr,22	0gr,075
Racines.....	3,95		
138 grains...	6,17		0gr,097
	22,39		0gr,172

Avec l'azote du sable :

	gr
Azote de la récolte........	0,172
Azote resté dans le sable....	0,042
	0,214

(1) Pour obtenir le sable gélatiné, on délaye un excès de sable dans une dissolution de gélatine, on dessèche à l'étuve, on pulvérise, et on passe à travers un tamis fin.

	II.		Azote.
Paille	12gr,31	17gr,24	0gr,072
Racines......	4,93		
123 grains...	5,42		0gr,077
	22,66		0gr,149

Avec l'azote du sable :

Azote de la récolte.........	0gr,149
Azote resté dans le sable....	0,045
	0,194

Résumé des résultats qui précèdent.

MATIÈRES EMPLOYÉES comme engrais.		PAILLE et RACINES.	GRAINES.	POIDS moyen des récoltes.	AZOTE de chaque récolte.	AZOTE moyen des récoltes.	AZOTE moyen des récoltes et du sol.
1gr,885 de graines de lupin......	I.	17gr,44	4,32	21gr,18	0gr,139	0gr,138	0gr,185
	II.	15,94	4,66		0,138		
Id...........	III.	14,68	3,72	18,12	0,112	0,115	0,154
	IV.	14,49	3,32		0,118		
13gr,55 de sable gélatiné.......	I.	16,22	6,17	22,56	0,172	0,160	0,204
	II.	16,22	5,42		0,149		

De ce qui précède, il résulte donc :

1°. Que tout corps de nature organique en voie de décomposition perd une partie de son azote à l'état d'ammoniaque et à l'état d'azote gazeux ;

2°. Que la végétation ne trouble pas la marche de cette décomposition ;

3°. Que les plantes cultivées dans un sol fumé absorbent plus d'azote que le fumier ne produit d'ammoniaque ;

4°. Que l'excédant d'azote accusé par les récoltes a été absorbé à l'état d'azote gazeux.

QUATRIÈME PARTIE.

VÉRIFICATION DE MES PREMIÈRES EXPÉRIENCES. DISCUSSION DE LEURS RÉSULTATS.

En 1853, j'ai réuni dans un petit in-folio l'ensemble de mes recherches sur l'absorption de l'azote par les plantes. Le procédé que j'ai suivi pour exécuter ces recherches a consisté invariablement à cultiver des plantes dans du sable calciné pur de toute matière azotée et dans une atmosphère absolument dépouillée d'ammoniaque et de toute substance azotée. Les récoltes obtenues dans ces conditions accusent un excédant d'azote qui est quelquefois considérable. Sous ce rapport, le résultat est très-net. Le seul reproche qu'on puisse faire à cette méthode, c'est d'être d'un emploi borné et incertain. Toutes les plantes ne sont pas aptes à végéter dans ces conditions anormales. Parmi celles qu'on peut employer avec avantage, toutes n'offrent pas les mêmes chances de succès. Depuis trois ou quatre ans, chaque année j'ai répété quelqu'une de mes premières expériences, et si j'ai eu le regret de constater des insuccès dont la véritable cause m'échappe, j'ai eu la satisfaction de voir d'autres résultats se reproduire avec une constance et une netteté qui ne peuvent laisser planer aucun doute sur la certitude de mes premières conclusions. Je n'ai jamais éprouvé de mécompte ni avec le blé, ni avec le tabac. Depuis trois ans, j'ai répété plus de trente fois l'expérience, et toujours avec le même succès.

Avec le cresson et le colza, mes tentatives n'ont pas été aussi heureuses, sans que je puisse dire au juste la cause de mes insuccès. Je les ai attribuées tour à tour à des conditions différentes de température, à la qualité des graines; mais j'ai reconnu depuis le peu de fondement de ces explications. En effet, dans l'expérience faite au Jardin des Plantes sous les auspices d'une Commission nommée par l'Académie de

Sciences, dans une même cloche, trois pots préparés de la même manière et placés dans les mêmes conditions ont donné les résultats suivants:

	I.	Azote.
Semence sèche........	0^{gr},124	0^{gr},004
Récolte sèche.........	6^{gr},025	0^{gr},053
Azote tiré de l'air......	0^{gr},049	
	II.	Azote.
Semence sèche	0^{gr},127	0^{gr},004
Récolte sèche	1^{gr},506	0^{gr},011
Azote tiré de l'air......	0^{gr},007	
	III.	Azote.
Semence sèche.......	0^{gr},319	0^{gr},0099
Récolte sèche	2^{gr},242	0^{gr},0097
Azote tiré de l'air......	0^{gr},00	

Dans ces expériences, le rapport de la récolte à la semence est de :

N° 1.........	48,4
N° 2.........	11,8
N° 3.........	7,0

Ainsi voilà trois pots préparés avec le même sable, renfermés dans la même cloche et plongeant tous les trois dans la même eau, qui leur était commune à tous trois : l'un reproduit, avec une approximation vraiment remarquable, mes résultats de 1853 (2); dans un autre, le résultat est positif, mais il s'éloigne du premier; dans le troisième, le résultat est négatif.

A quelle cause peut-on attribuer ces variations? Je ne puis répondre à cette question d'une manière satisfaisante.

J'ai constaté sur le colza des singularités aussi inattendues et non moins inexplicables.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* tome XLI, page 757, Rapport de M. Chevreul.

(2) G. VILLE, *Recherches expérimentales sur la végétation;* tome Ier, page 129.

En effet, si on sème du colza d'hiver au mois de mai, et qu'on le repique au mois de juin, dans un sol formé de sable calciné, il peut se présenter trois cas : — la plante reprend, mais elle ne prospère pas, la végétation reste stationnaire, les feuilles nouvelles tombent à mesure qu'il en pousse de nouvelles ; — la plante reprend et prospère, mais ses feuilles sont étroites, leur limbe est presque adhérent à la tige, et la tige monte et ne grossit pas, la quantité d'azote absorbée est faible ; — la plante reprend, elle pousse de larges feuilles et en grand nombre, la tige ne monte pas : dans ce cas, la récolte accuse un excédant d'azote considérable. Le pot au nitre, représenté dans le dessin photographique qui est à la fin de mon Mémoire, peut donner une idée assez exacte de cette troisième végétation.

A quoi faut-il attribuer les différences que je signale là ? Très-probablement à des conditions différentes de température. Je crois même que je pourrais présenter une analyse raisonnée de ces effets, et j'y céderais volontiers, s'il ne me manquait encore le bénéfice d'une confirmation expérimentale de l'opinion que je me suis faite à cet égard.

Avec le tabac et avec le blé, quelques anomalies peuvent se présenter aussi ; mais ces anomalies, mieux déterminées dans leur cause, n'empêchent pas le résultat principal de se produire. Avec ces deux plantes, la végétation accuse toujours une absorption d'azote qui va de $0^{gr},025$ à $0^{gr},040$ pour chaque pot de blé ; de $0^{gr},050$ à $0^{gr},120$ pour chaque pot de tabac. Avec ces deux plantes, l'expérience est plus sûre qu'avec toutes autres, c'est donc sur elles que j'insisterai de préférence.

Le blé est très-avantageux pour les expériences en plein air, et le tabac pour les expériences dans les cloches.

J'ai déjà rapporté aux expériences *I* et *J*, page 177, les résultats que j'ai obtenus avec le blé ; je n'y reviendrai pas : je me bornerai à décrire avec détail comment il faut préparer et conduire l'expérience.

Préparation de l'expérience. Les pots dont je me sers proviennent de la fabrique de M. Follet, rue des Charbonniers, à Paris; ils sont coniques, ils ont 12 centimètres de haut et 12 centimètres d'ouverture; ils sont percés à la partie inférieure de quatre fentes de 2 centimètres de haut et de 1 demi-centimètre de large; chaque pot est placé au centre d'une cuvette en faïence vernie qui a 22 centimètres de diamètre et 6 centimètres de profondeur; on met dans cette cuvette 1 litre d'eau distillée.

Dans l'intérieur du pot, on met d'abord 600 grammes de brique en fragments gros comme des noisettes. Je me sers habituellement des briques qui ont servi pour le revêtement intérieur des fours à porcelaine de la manufacture de Sèvres. Au-dessus de cette couche de brique, on étend sans le tasser 1000 grammes de sable blanc de Fontainebleau, on humecte le sable avec 125 grammes d'eau distillée, et on y ajoute les matières salines suivantes :

Phosphate de chaux..........	2,61 gr
Phosphate de magnésie........	3,80
Sulfate de chaux.............	0,10
Chlorure de sodium..........	0,10
Peroxyde de fer hydraté......	0,10

On ajoute dans l'eau de la cuvette :

Silicate de potasse...........	3,09 (1)
Silicate de soude............	0,26

L'époque la plus convenable pour les semis, c'est du 10 au 15 mars. Il faut garder les pots dans une serre chaude dont on maintient la température entre 20 et 25 degrés, jusqu'aux premiers jours d'avril. Du reste, à cet égard, il n'y a pas de règle absolue. C'est l'état de la saison qui détermine le moment où l'on peut sortir les pots. Chaque

(1) On prépare le silicate en frittant 65 grammes de potasse caustique avec 200 grammes de sable d'Étampes. Pour que l'attaque se fasse bien, il faut une température très-élevée.

jour on arrose les pots soir et matin avec une seringue en étain, dont le canal d'écoulement est terminé par une petite pomme d'arrosoir. De cette manière on arrose plusieurs pots à la fois, et l'arrosage se fait comme par une pluie fine.

Lorsque le moment de sortir les pots est venu, je les place dans une serre à claire-voie, comme les volières, et recouverte par un toit vitré. Cette disposition est très-commode ; elle met les plantes à l'abri de la pluie et les protége contre les rats et les moineaux, qui sont très à craindre lorsqu'on opère sur le blé.

Un point très-essentiel, c'est que la germination se fasse bien; pour cela, il faut éviter les changements trop brusques de température et surtout le froid trop vif des nuits. On se place dans de bonnes conditions sous ce rapport en ne sortant les pots que dans les premiers jours d'avril.

Une précaution qu'il ne faut pas négliger non plus, c'est d'abriter les plantes contre l'action du vent, lorsqu'il souffle avec trop de force. Pour cela, j'ai l'habitude d'étendre des rideaux de toile sur toute la surface des grillages extérieurs de la serre, et ce moyen m'a donné d'excellents résultats.

Quant à la calcination des pots, de la brique et du sable, jusqu'en 1852 j'ai eu recours aux fours à porcelaine de la manufacture de Sèvres; mais depuis 1854 je me sers d'une grande moufle, qui est placée dans un fourneau construit tout exprès, et dans laquelle je puis calciner d'un seul coup 40 kilogrammes de sable et 50 pots. Le chauffage de la moufle se fait au bois et au coke. Chaque calcination dure dix-huit heures.

J'ai dit en commençant cet article que j'entrerais dans des détails minutieux : qu'on m'excuse donc si j'insiste. Mais on va voir à quels mécomptes on s'expose lorsqu'on change les conditions pratiques d'une expérience de l'ordre de celles qui nous occupent.

J'ai dit que j'employais des pots percés de fentes sur les

côtés. J'ai dit encore que je plaçais chaque pot dans une cuvette qui contenait 1 litre d'eau distillée. Chacune de ces conditions est essentielle. Si l'on supprime le litre d'eau de la cuvette et qu'on remplace les pots percés de trous par des pots dont les parois sont pleines, l'expérience ne réussit pas : la végétation est chétive et languissante. La raison de ce changement n'est pas difficile à découvrir.

En effet, cent pieds de blé venus dans les conditions d'une bonne culture pèsent 394gr,21, et se répartissent de la manière suivante :

	gr
3030 grains......	142,00
Balles...........	30,40
Paille...........	221,00
	394,21

La paille et les balles mêlées ensemble ont laissé après leur combustion 10gr,816 de cendres, et les grains 3gr,227, soit 14gr,04 pour la récolte entière.

Pour opérer dans de bonnes conditions, il faut que le blé cultivé dans le sable calciné puisse absorber autant de matière saline que celui venu dans la bonne terre. Supposons donc qu'on ajoute aux 1000 grammes de sable employé la cendre de trente pieds de blé, le sable en aura reçu 4gr,2 représentés par les éléments suivants :

	Cendres de la paille. 3gr,243.	Cend. des grains. 0gr,968.
	gr	gr
Potasse.........	0,50	0,25
Soude..........	0,10	0,30
Chaux...........	0,11	0,02
Magnésie........	»	0,12
Oxyde de fer......	0,07	0,02
Chlore...	0,007	0,00
Acide sulfurique ..	0,03	0,003
Acide phosphorique.	0,13	0,55
Silice...........	2,34	0,003 (1).

(1) *Annuaire* de MM. Millon et Reiset, pour 1847, page 653.

C'est-à-dire que le sable aura reçu de $0^{gr},8$ à 1 gramme d'alcalis, lesquels, dissous dans les 1125 grammes d'eau employés, forment une dissolution à $\frac{2}{3}$ de millième. Mais, au lieu d'opérer dans ces conditions, supposons qu'on supprime l'eau de la cuvette. Alors la quantité d'eau employée ne sera plus que de 125 grammes, et elle contiendra 1 pour 100 de sels alcalins. Si, pour éviter les chances d'erreur que l'emploi d'un kilogramme de sable peut faire naître, on réduit cette quantité à 250 grammes, la quantité d'eau nécessaire pour mouiller le sable ne sera plus que de 30 grammes, et cette eau formera une dissolution alcaline à 3 pour 100.

Croyez-vous qu'il soit indifférent d'adopter l'une ou l'autre de ces trois conditions?

J'ai dit que je me servais de pots percés de trous sur les côtés, et que je mettais au fond des pots une première couche formée de morceaux de briques. Grâce à cette disposition, le sous-sol est aéré, les racines peuvent s'étendre librement. Il se forme une quantité de chevelu considérable. Admettons cependant qu'on n'attache pas d'importance à ce détail. Supposons qu'au lieu d'un pot de terre poreuse, on opère dans un pot de porcelaine ou de terre compacte; supposons enfin qu'on supprime la couche inférieure de brique, et les trous dont les parois des pots étaient percées et par lesquels les racines avaient une issue. Qu'arrivera-t-il? L'expérience ne réussira pas. Il ne se produira pas d'absorption sensible d'azote. Le poids de la récolte ne sera que moitié ou un tiers de la récolte obtenue dans les premières conditions.

A l'appui de mon assertion, je rapporterai une expérience faite cette année même.

Voulant étudier l'action des matières salines sur la culture du blé, j'ai préparé un certain nombre de pots, et pour apprécier l'influence des matières salines que les pots et la brique pourraient céder à l'eau, j'ai fait chaque

expérience en double : une fois en opérant à la manière ordinaire, une autre fois en opérant dans un pot de toile. J'omets les soins avec lesquels la toile avait été lavée. Chaque pot de cette série était placé sur une lame de verre; celle-ci était posée sur quatre petits morceaux de faïence. Chaque pot était dans une cuvette séparée, qui contenait 1 litre d'eau distillée.

Dans les deux cas, les matières salines, le sable et l'eau étaient absolument les mêmes. Tout, dans les deux expériences, était semblable, à cette différence près que dans un cas les racines traversaient un sous-sol aéré pour se rendre dans l'eau de la cuvette, et que dans l'autre cas elles ne pouvaient sortir de la toile. Ce changement, en apparence bien infime, a suffi néanmoins pour changer complétement le sens du résultat, comme on peut s'en convaincre par les chiffres suivants :

Végétation dans les pots préparés à la manière ordinaire.

	I.		Azote.
Paille	4gr,18	6gr,25	0gr,032
Racines.	2,08		
37 grains....	1,38		0gr,021
	7,64		0gr,053

Azote de la semence .. 0gr,016
Azote tiré de l'air.... . 0gr,037

	II.		Azote.
Paille.......	4gr,69	6gr,75	0gr,033
Racines.	2,06		
49 grains....	1,88		0gr,028
	8,63		0gr,061

Azote de la semence.. 0gr,016
Azote tiré de l'air...... 0gr,045

Dans les pots de toile.

I.

			Azote.
Paille.......	1,93 gr	3gr,29	0gr,016
Racines.....	1,36		
4 grains.....	0,11		0gr,002
	3,58		0gr,018

Azote de la semence... 0gr,016.
Azote tiré de l'air..... 0gr,002.

II.

			Azote.
Paille.......	2,39 gr	3gr,89	0gr,023
Racines.....	1,50		
9 grains.....	0,17		0gr,003
	4,65		0gr,026

Azote de la semence... 0gr,016
Azote tiré de l'air..... 0gr,010

On trouvera le dessin photographié de ces deux cultures dans le IIe volume de mes *Recherches sur la végétation.*

Je passe à l'expérience sur le tabac :

On prépare les pots exactement comme pour le blé. On met dans chaque pot 600 grammes de brique en fragments, 1000 grammes de sable mouillé avec 125 grammes d'eau distillée, et en y ajoutant les matières salines suivantes :

	gr
Chaux caustique.........	3,00
Magnésie..............	0,96
Chlorure de sodium......	0,20
Phosphate de chaux.....	0,80
Oxyde de fer...........	0,40
Sulfate de chaux.......	0,50

Dans l'eau de la cuvette :

Bicarbonate de potasse....	2,00

Le mois de juin est l'époque la plus favorable. Il faut

donc faire les semis au mois de mars. Pour ces semis, la terre de jardin vaut mieux que le terreau. J'ai l'habitude de faire cinq à six semis à dix jours d'intervalle; de cette manière on est sûr d'avoir des plantes au point convenable lorsque le moment de commencer l'expérience est venu. Il va sans dire qu'on doit faire les semis dans une serre, ou tout au moins dans un lieu abrité.

Lorsque les tabacs ont acquis le poids de 5 à 6 grammes (à l'état vert), le moment de les transplanter est venu. Deux jours d'avance, on cesse de les arroser, et pendant la soirée du second jour, on les enlève du sol sur une motte de terre, dont on détache la plus grande partie à la main, pour en lever les dernières parcelles de terre; on trempe la racine dans une dissolution faite avec :

Nitre...........	1gr,00
Eau distillée.....	100gr,00

On prend le poids de la plante en cet état, et on la repique immédiatement dans le pot, préparé comme il a été dit. A cet effet, on fait un trou au milieu du sable avec une fourchette, on étale les racines le plus possible, puis on les recouvre avec du sable qu'on tasse modérément, et on arrose le pied de la plante avec 40 grammes d'eau distillée.

Lorsqu'on a préparé ainsi huit à dix pots, on les porte dans un lieu abrité, on recouvre chaque pot avec un manchon de verre, et on étend sur les manchons des serviettes trempées dans l'eau. La première nuit se passe très-bien. Le lendemain les plantes sont aussi fraîches, aussi vivaces que la veille. On les tient ainsi pendant trois ou quatre jours à l'abri du soleil, et toujours recouvertes par des linges mouillés. L'action du soleil leur serait funeste. S'il arrive, malgré toutes ces précautions, que quelques feuilles s'infléchissent, on les relève au moyen d'un fétu de paille qu'on enfonce dans le sable, afin que le pétiole ne se fatigue pas. Presque toujours les feuilles, en partie fanées, reprennent et se ra-

niment comme le reste de la plante. Dans la soirée du quatrième jour, on choisit les pots qui ont le meilleur aspect, et on les introduit dans la cage qui leur est destinée.

On met l'aspirateur en marche. L'expérience est commencée.

Les premiers jours exigent beaucoup de surveillance. Il faut écarter l'action du soleil non-seulement au moyen de rideaux tendus au-dessus des appareils, mais encore au moyen de linges qu'on entretient mouillés, et par lesquels on prévient les mauvais effets d'une trop grande élévation de température; même lorsque l'expérience est en train depuis un mois ou deux, il faut avoir recours à ce moyen pendant les chaudes journées d'été.

En procédant comme je viens de le dire, on ne manque pas une expérience sur dix. Depuis l'année dernière, sur vingt-trois que j'ai exécutées une seule a manqué.

Au lieu d'attendre quatre jours avant d'introduire les plantes dans l'appareil, on peut les introduire immédiatement après le repiquage; mais on se prive alors du bénéfice de choisir celles qui ont le mieux repris; dans ce cas il faut s'astreindre à couvrir pendant plusieurs jours les cages vitrées avec des rideaux mouillés.

L'emploi d'une dissolution nitrée pour laver les racines offre de grands avantages et n'a aucun inconvénient. Pour savoir combien les racines de chaque plante ont prélevé d'azote, j'ai l'habitude de placer 100 grammes de la dissolution dans autant de verres séparés que je dois repiquer de plantes. Après le repiquage, chaque dissolution est jetée sur un filtre, le résidu terreux lavé à l'eau distillée, et le nitre de la dissolution dosé au moyen de l'hydrogène sulfuré et de la chaux sodée. La moyenne de huit déterminations s'est élevée à $0^{gr},0015$ d'azote par plante. L'expérience réussit encore en repiquant les plantes sans laver les racines. Alors on se borne à détacher le sable qui y est adhérent avec un pinceau de blaireau.

En opérant comme je viens de le dire, j'ai obtenu, en 1856, les deux résultats suivants :

	TABACS repiqués desséchés à 100°.	AZOTE.	RÉCOLTE DESSÉCHÉE à 100 degrés.	AZOTE.
	gr	gr	gr	gr
1	0,45	0,019	5,77	0,127
2	0,29	0,012	5,85	0,117
Tabacs repiqués...	0,74	"	Récolte... 11,62	"
Totalité de l'azote......		0,031	Totalité de l'azote..	0,244

Poids des récoltes formées dans la cloche.. 10gr,880
Azote tiré de l'air........................ 0gr,213

Les deux cultures avaient lieu dans la même cloche, elles ont commencé le 7 août et fini le 6 octobre.

En 1856, j'ai fait les deux expériences suivantes :

	TABACS repiqués desséchés à 100°.	AZZOTE.	RÉCOLTE DESSÉCHÉE à 100 degrés.	AZOTE.
	gr	gr	gr	gr
1	0,62	0,018	6,96	0,068
2	0,30	0 010	4,65	0,054
3	0,26	0,009	9,82	0,100
4	0,54	0,016	1,81	0,018
Tabacs repiqués...	1,71		Récolte... 23,27	
Totalité de l'azote.. ..		0,053	Totalité de l'azote..	0,240

Poids des récoltes formées dans la cloche.. 21gr,83
Azote tiré de l'air........................ 0gr,187

L'expérience a commencé le 12 juin et fini le 20 sep-

tembre. A partir du 20 août, les plantes ont plutôt perdu que gagné. Les feuilles se sont étiolées, et celles du pied n° 3 se sont couvertes de moisissures. Il n'est pas douteux que la récolte n'eût été plus azotée si je l'avais faite plus tôt.

Ainsi voilà six résultats sur lesquels cinq accusent un excédant d'azote qui peut aller jusqu'à 0gr,213.

Ces expériences ont été faites avec une régularité idéale.

Pour apprécier toute la valeur de ces résultats, il faut les rapprocher de ceux obtenus sur le blé. Avec le blé cultivé à l'air libre dans du sable calciné sans addition d'aucune matière azotée (EXPÉRIENCE I, page 177); l'excédant d'azote accusé par la récolte est de 0gr,040. Cet excédant s'élève à 0gr,090 lorsqu'on ajoute au sable 0gr,792 de nitre (EXPÉRIENCE J, page 177). En opérant dans un pot semblable avec le même sable et la même eau, dans un appareil fermé, dans lequel l'air extérieur ne pénètre qu'après avoir subi l'action énergique d'un lavage à l'acide sulfurique et au bicarbonate de soude, l'excédant d'azote accusé par un seul pot peut s'élever jusqu'à 0gr,108, et celui de toute l'expérience à 0gr,213; quelle objection peut-on élever contre ce résultat que l'expérience sur le blé ne puisse réfuter aussitôt?

J'ai parlé en commençant des variations auxquelles les colzas peuvent donner lieu. Le tabac n'est pas moins remarquable sous ce rapport. En 1851, un pied de tabac pesant 0gr,084 a produit 22gr,43 de récolte.

En 1855, un pied de tabac du poids de 0gr,29 a produit 5gr,85 de récolte. Ainsi dans un cas le poids de la récolte égale 280 fois la semence et dans l'autre cas elle ne s'élève qu'à 98 fois.

D'un autre côté, la récolte de 1851 contient 0gr,73 d'azote pour 100, et celle de 1855 2 pour 100.

Dans un cas, l'absorption de l'azote suit, d'une manière ascendante et progressive, le développement des plantes jusqu'au terme de l'expérience; dans l'autre cas, l'absorp-

tion de l'azote s'arrête et le développement de la plante continue.

L'expérience de 1856 donne lieu à des remarques non moins intéressantes.

Du 12 juin au 10 juillet, les quatre tabacs n'ont pas prospéré du tout, les feuilles étaient étiolées. Je commençais à désespérer du résultat, mais à partir du 10 juillet les choses ont changé; les plantes ont reverdi, puis elles ont pris un développement rapide, et finalement l'une d'elles s'est élevée jusqu'à 80 centimètres de haut. En 1855, aucune feuille ne s'était étiolée ; en 1856, elles se sont toutes flétries et desséchées. A partir du 20 août elles ont plutôt perdu que gagné. J'ai voulu cependant prolonger l'expérience jusqu'au 20 septembre.

Que signifient ces différences et quelle peut en être la caùse ?

Cette fois du moins je puis répondre à cette question. Tous les effets que je viens de décrire dépendent de la température.

Entre 20 et 25 degrés, le tabac prospère. Son développement est un peu lent, mais il est continu. Dans ces conditions la plante pousse et aucune de ses feuilles ne se flétrit. Au-dessous de 25 degrés la végétation est plus active. Mais l'absorption foliacée ne suffit pas à la formation des nouvelles feuilles ; il y a résorption des feuilles les plus anciennes, au profit des nouvelles. Entre 15 et 20 degrés, les tabacs ne prospèrent plus ; les feuilles s'étiolent, le centre reste vert, mais la plante ne pousse pas : les feuilles inférieures se flétrissent. Une plante qui est dans cet état, et qu'on soumet brusquement à une température de 35 degrés, se ranime. Les feuilles inférieures se flétrissent toutes, et sur cette première plante, il en pousse une nouvelle, chargée de feuilles d'un beau vert. On dirait qu'une nouvelle plante a été implantée sur la première.

Je dis que tous ces effets sont dus à la température. Du 12 juin au 12 juillet, la végétation est stationnaire. La

température diurne de cette période est en moyenne de 19 degrés.

A partir du 12 juillet, la végétation se ranime : la température monte à 25 degrés; à partir du 15 août, elle se ralentit : la température descend à 18 degrés (1).

On comprend d'avance que la marche de la végétation doit influer sur la composition des plantes. Ainsi, suivant que les plantes ont pris leur essor immédiatement après le repiquage, suivant que le développement a été continu et gradué, ou brusque, et qu'il a éprouvé plusieurs interruptions, la nutrition se fait dans des conditions différentes, et la composition des plantes doit s'en ressentir. Dans le sable calciné ces effets sont plus tranchés que dans la bonne terre, parce que, dans le sable, il faut que la plante tire tout d'elle-même ou de l'atmosphère.

Je possède en ce moment huit à dix pieds de tabac sur lesquels j'ai reproduit tous les effets que je viens de décrire, en les plaçant dans des serres inégalement chauffées.

Je le répète, les deux expériences sur le tabac, que je viens de rapporter, sont pour moi à l'abri de toute critique, et je suis sûr que quiconque voudra les reprendre obtiendra les mêmes résultats que moi, s'il consent à se placer dans les mêmes conditions.

---

(1) M. Pepin, l'habile directeur des cultures au Jardin des Plantes, auquel j'avais communiqué les observations précédentes, m'écrivait à la date du 5 août :

« Lorsque j'eus l'avantage de vous voir au Jardin, le 10 du mois de juillet dernier, je vous ai fait remarquer l'état dans lequel se trouvaient nos » plantes exotiques. Les espèces herbacées comme les ligneuses ne laissaient voir aucune végétation. Les plants de la famille des Composées, » Solanées, Labiées, Liliacées Malvacées, Apocynées, Légumineuses, etc., » ne semblaient pas devoir se développer, au point que je ne comptais pas » sur la récolte de plusieurs espèces annuelles; mais depuis le 23, et surtout le 26 juillet, elles ont complétement changé de facies, au point que » plusieurs d'entre elles sont en fleurs, et d'autres ont prolongé leur tige » de plus de 40 centimètres. Il est bon de vous dire qu'elles ont été arrosées chaque jour, et que, grâce à la chaleur, cela n'a pas peu contribué à » cette végétation tropicale. »

Autrefois, pour arroser les plantes, je me bornais à faire plonger les pots dans une nappe d'eau; aujourd'hui je complète cette disposition et plaçant, au centre de la cloche, une pomme d'arrosoir dont le tuyau d'alimentation communique avec l'extérieur, et par lequel, au moyen d'une seringue, on peut injecter de l'eau distillée sous forme de pluie.

Enfin, d'une manière générale, il vaut mieux opérer sur des tabacs qui pèsent moins de 6 grammes que sur des tabacs qui pèsent plus; l'expérience réussit mieux, et, à égalité de récolte, le résultat est plus avantageux. En effet, si la récolte pèse 10 grammes et le tabac repiqué 1 gramme (le tout supposé sec), la récolte égale dix fois la semence, et au contraire cent fois si le tabac repiqué ne pèse que $0^{gr},1$. Or, un tabac qui pèse $0^{gr},1$ peut produire autant qu'un tabac qui pèse 1 gramme, comme on peut s'en convaincre en comparant les résultats rapportés plus haut.

On le voit, à mesure que les expériences se multiplient, nos premières conclusions se raffermissent. Ce n'est plus par un seul mode d'expérimentation qu'on peut reconnaître aujourd'hui la réalité d'une absorption d'azote, mais par trois modes différents : soit qu'on opère dans un appareil fermé qui met les plantes à l'abri de tout principe azoté autre que l'azote gazeux; soit qu'on opère à l'air libre avec le secours du nitre, l'expérience accuse toujours un excédant d'azote qu'une absorption directe de l'azote gazeux peut seule expliquer. Et si, comme confirmation de ce résultat, nous invoquons le témoignage de phénomènes naturels, leur réponse, conforme à nos déductions, atteste l'exactitude de nos expériences. Toute question théorique mise de côté, personne ne peut contester que le règne végétal ne tire de l'atmosphère des quantités considérables d'azote. Veut-on que cette absorption se fasse aux dépens des traces d'ammoniaque répandues dans l'air? Je le concède volon-

tiers ; mais alors je demande pourquoi les expériences qu'on m'oppose fournissent toujours des résultats négatifs? pourquoi l'action qu'on attribue à l'ammoniaque contenue dans l'air ne se fait pas sentir sur les plantes de ces expériences? Veut-on que les expériences soient concluantes? Alors je demande d'où vient l'excédant d'azote que, de l'aveu de tout le monde les plantes cultivées dans nos champs tirent de l'air? Pour moi, je ne vois pas le moyen de sortir de ce dilemme.

On l'a tenté cependant, et pour cela on a dit : Nous convenons que l'air contient trop peu d'ammoniaque pour que ce gaz agisse par une absorption immédiate et directe. Aussi n'est-ce point ainsi que les choses se passent. Pour agir, il faut que l'ammoniaque soit préalablement dissoute par l'eau de la pluie ; et une des fonctions les plus importantes de ce météore, c'est précisément de condenser au profit des plantes l'ammoniaque répandue dans l'air.

A cela nous répondrons : En Alsace, un hectare de terre cultivée en topinambours produit chaque année 26440 kilogrammes de tubercules et 14100 kilogrammes de tiges ligneuses, l'analyse accuse dans cette récolte 43 kilogrammes d'azote de plus que dans le fumier pour l'obtenir. D'un autre côté, aux environs de Strasbourg, il tombe dans le cours d'une année 680 millimètres de pluie, laquelle contient en moyenne $0^{gr},00052$ d'ammoniaque par litre, ce qui porte la quantité d'ammoniaque qui tombe sur un hectare par l'eau de la pluie à $3^{kil},540$, soit $2^{kil},92$ d'azote. Ainsi donc, même en supposant que la totalité de l'ammoniaque contenue dans l'eau de pluie soit absorbée par les topinambours, on ne peut expliquer à son aide les 43 kilogrammes d'azote accusés par la récolte.

Pour lever cette nouvelle difficulté, on a dit : L'air ne contient pas seulement de l'ammoniaque, il contient aussi des nitrates formés par le jeu des actions électriques qui se produisent dans l'atmosphère. Admettons cette supposition nouvelle. D'après M. Filhol, l'eau de pluie contient en

moyenne $0^{gr},0005$ d'azote par litre. Aux $2^{kil},92$ d'azote fournis par l'ammoniaque, ajoutons donc encore 3 kilogrammes pour les nitrates, total 6 kilogrammes, en sommes-nous plus avancés? Mais nous irons plus loin. Nous admettrons que la pluie déverse chaque année sur le sol les 43 kilogrammes d'azote fixé par le topinambour : la supposition sera encore insuffisante. En effet, lorsque nous disons que les topinambours ont tiré 43 kilogrammes d'azote de l'atmosphère, nous admettons implicitement que la totalité de l'azote du fumier a été absorbée par les plantes. Mais cette supposition est une hypothèse qui est démentie par les faits, car nous savons que le fumier perd une partie notable de son azote sans profit pour les plantes, que cette perte se fait à l'état d'azote gazeux et à l'état d'ammoniaque. Nous savons de plus qu'une autre partie de fumier reste dans le sol, à l'état de résidu non décomposé. Il résulte donc de là qu'une fraction seulement de l'azote du fumier a servi à la nature des plantes : mais si nous ne pouvions expliquer l'excédant de l'azote des récoltes, en admettant l'absorption totale de l'azote du fumier, comment l'expliquerons-nous, lorsqu'il nous est démontré que l'absorption n'a été que partielle?

Reconnaissons-le donc, les phénomènes naturels, d'accord sur ce point avec nos expériences, attestent un excédant d'azote, qu'une assimilation immédiate et directe de ce gaz peut seule expliquer. Mais, si nous ne pouvons contester la réalité de cette assimilation, pouvons-nous pressentir le jeu des réactions qui la déterminent? Pour mon compte, voici comment le mécanisme de cette absorption se présente à mon esprit.

L'azote est dépourvu de toute affinité active ou spontanée; cependant, dans l'état où l'air le contient, il peut former plusieurs combinaisons énergiques. En présence de l'hydrogène à l'état naissant, il donne lieu à une formation d'ammoniaque; si on substitue à l'hydrogène naissant de oxygène ozonisé, il se forme de l'acide nitrique.

D'un autre côté, les plantes absorbent et décomposent l'acide carbonique de l'air ; chaque feuille est le siége d'une production presque incessante d'oxygène et de carbone à l'état naissant; pourquoi l'azote que la séve fait affluer vers les feuilles ne se combinerait-il pas avec ces deux corps, lorsque nous voyons l'azote se combiner avec l'oxygène naissant que les feuilles dégagent pour former de l'acide azotique (DE LUCA)?

A ce premier fait, nous devons en ajouter un autre. La séve de certains champignons jouit de la propriété d'ozoniser l'oxygène de l'air, et jusqu'à présent rien ne prouve que ce fait ne soit pas plus général qu'on ne le suppose; mais en nous bornant aux champignons, est-il probable que l'azote dissous dans la séve de ces végétaux ne subit aucune action de la part de l'oxygène ozonisé avec lequel il est mêlé, lorsque nous savons que cette séve contient des alcalis, et traverse des tissus dont l'état de porosité dépasse celui de la mousse de platine si apte cependant à favoriser les combinaisons?

A côté du fait incontestable d'une assimilation directe de l'azote à l'état gazeux, la science nous offre donc, sans sortir des lois les mieux établies de l'affinité, les moyens de la comprendre et de l'expliquer ; mais l'explication que nous proposons fût-elle insuffisante ou même erronée, cela ne changerait rien aux résultats des expériences rapportées dans ce Mémoire, qui, toutes, accusent un excédant d'azote, que ni l'ammoniaque de l'air, ni la supposition inadmissible d'une nitrification spontanée, ne peuvent expliquer.

Comme conclusion de tout ce qui précède, je me résume dans les propositions suivantes :

1°. Les plantes assimilent l'azote gazeux; on peut prouver cette assimilation de trois manières différentes :

a. Par la culture de certaines plantes dans un sol pur de toute substance azotée, et dans une atmosphère artificielle, privée de toute ammoniaque et de tous corpuscules étrangers.

b. En cultivant à l'air libre le colza et le blé, avec ou sans le secours du nitre.

c. En substituant au nitre un engrais azoté.

2°. Les nitrates agissent par l'azote de leur acide. L'absorption de ces sels est immédiate et directe.

3°. A égalité d'azote le nitre agit plus que les sels ammoniacaux.

4°. Toute matière de nature organique qui est en voie de décomposition perd une partie de son azote à l'état d'azote gazeux.

P.S. Ainsi, les conclusions de ces nouvelles recherches diffèrent de celles de nos premiers travaux, en ce que, à l'origine, je m'étais borné à constater que les plantes absorbent une certaine quantité d'azote dont l'ammoniaque de l'air ne peut pas rendre compte, tandis qu'aujourd'hui j'ajoute que c'est à l'état d'azote gazeux que cette absorption a lie u.

L'espace dont je pouvais disposer ne m'a pas permis de rapporter les éléments numériques de mes nouvelles recherches; on les trouvera, ainsi que les dessins photographiques de chaque expérience, dans un volume qui paraîtra d'ici à peu de jours.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur quelques produits d'oxydation de l'Alcool, par M. H. Debus (1).

D'après Berzelius l'éther nitreux se décompose en présence de l'eau, de l'eau de chaux ou d'une solution de sulfate ferreux, en acide malique, en bioxyde d'azote et en d'autres produits. Ce fait, qui se trouve répété dans les

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome C, page 1 (nouvelle série, tome XXIV).

Traités de Chimie depuis cinquante ans, n'a pas pu être vérifié par l'expérience. Mais lorsqu'on examine le liquide acide dont on a séparé l'éther nitreux par le procédé de Black, on y trouve une certaine quantité d'un acide nouveau qui peut être envisagé comme un produit d'oxydation de l'alcool et que j'appelle *acide glycoxylique*. On l'obtient de la manière suivante :

On verse dans un flacon étroit et haut successivement 220 grammes d'alcool à 80 pour 100, 100 grammes d'eau et 200 grammes d'acide nitrique fumant, en ayant soin que les couches des trois liquides ne se mêlent pas. On abandonne le tout à lui-même pendant six à huit jours à une température de 20 à 22 degrés. Au bout de ce temps, le dégagement de gaz qui se produit dans les premiers jours a cessé et les liquides se sont mélangés. On y trouve de l'acide nitrique, de l'acide formique, de l'acide acétique, de l'acide glycolique, des éthers composés, des aldéhydes et le nouvel acide. Quant à l'éther nitreux, il s'est dégagé entièrement, la température à laquelle le mélange a été exposé étant supérieure au point d'ébullition de cet éther.

Le liquide acide est évaporé au bain marie par portions de 20 à 30 grammes, jusqu'à consistance sirupeuse. Les résidus dissous dans l'eau sont réunis et la liqueur est neutralisée par la craie. La solution neutre est mélangée avec son volume d'alcool qui précipite des sels de chaux en abondance. Ce précipité est recueilli sur un linge, exprimé et épuisé à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante ; les liqueurs aqueuses, abandonnées à elles-mêmes, laissent déposer au bout de quelques heures des cristaux de glycoxylate de chaux. L'eau mère en fournit une nouvelle quantité par l'évaporation. Les dernières eaux mères renferment du glycolate de chaux.

Glycoxylate de chaux, $C^4H^3CaO^8$. — Ce sel cristallise en prismes durs, qui ne perdent rien de leur poids lorsqu'on les chauffe de 160 à 170 degrés. A 180 degrés, il perd de l'eau et de l'acide carbonique, et il reste du carbo-

nate, de l'oxalate et du glycolate de chaux, mélangés à une matière résineuse. Chauffé sur une lame de platine, il répand l'odeur du sucre qui brûle, et laisse un résidu de carbonate de chaux. 1 partie de ce sel exige à 8 degrés 177 parties d'eau pour se dissoudre. Cette solution, que l'on peut faire bouillir pendant longtemps sans qu'elle se décompose, est précipitée par l'alcool et possède d'ailleurs les caractères suivants :

Elle n'est précipitée ni par le nitrate de baryte, ni par le chlorure de cuivre, ni par le nitrate d'argent. A chaud, elle réduit ce dernier réactif en donnant un enduit miroitant d'argent. L'acétate de plomb y produit un précipité cristallin, qui se dissout facilement dans l'acide acétique. L'eau de chaux y forme un précipité floconneux ; l'acide oxalique en précipite complétement la chaux.

Lorsqu'on ajoute de l'eau de chaux à une solution de glycoxylate de chaux, il se forme à froid un abondant précipité, qui constitue un sel basique. Ce précipité se décompose lentement à froid et rapidement par l'ébullition, en formant de l'oxalate de chaux et du glycolate de chaux.

$$\underbrace{2\,C^4H^3CaO^8}_{\text{Glycoxylate de chaux.}} + CaHO^2 = \underbrace{C^4Ca^2O^8}_{\text{Oxalate de chaux.}} + \underbrace{C^4H^3CaO^6}_{\text{Glycolate de chaux.}} + 4\,HO.$$

On a obtenu quelquefois le glycoxylate de chaux cristallisé en longues aiguilles très-minces qui offraient avec l'eau mère interposée l'apparence d'une gelée. Ces cristaux ont la même composition que les prismes qui ont été décrits.

Dans la préparation du glycoxylate de chaux, on obtient par le traitement des eaux mères un sel double de glycolate et de glycoxylate de chaux, qui renferme

$$C^4H^3CaO^6 + 2C^4H^3CaO^8 + 2HO.$$

Acide glycoxylique, $C^4H^4O^8$. — Pour obtenir cet acide, on décompose la solution du sel de chaux par l'acide oxa-

lique et on évapore dans le vide la solution filtrée. On obtient ainsi un liquide sirupeux, épais et faiblement coloré en jaune. C'est l'acide glycoxylique. Il se dissout dans l'eau avec la plus grande facilité en donnant une liqueur acide qui décompose les carbonates alcalins avec effervescence. L'oxyde d'argent s'y dissout en partie, tandis qu'une autre portion est réduite.

Lorsqu'on chauffe dans une cornue à 100 degrés une solution d'acide glycoxylique, il passe d'abord de l'eau et ensuite une solution d'acide glycoxylique non décomposé. L'acide sirupeux, chauffé dans un tube bouché, entre en ébullition et se volatilise en laissant un léger résidu noir.

Le *glycoxylate de potasse* $C^4H^3KO^8$ s'obtient en saturant presque entièrement l'acide glycoxylique avec du carbonate de potasse et en évaporant la solution encore acide dans le vide. A un certain degré de concentration, on la précipite par l'alcool. Il s'en sépare une couche oléagineuse qui finit par se concréter en une masse cristalline de glycoxylate de potasse. Ce sel est déliquescent.

Le *glycoxylate d'ammoniaque*, préparé par double décomposition avec le glycoxylate de chaux et l'oxalate d'ammoniaque, cristallise en croûtes dures formées par des agglomérations d'aiguilles concentriques.

Lorsqu'on précipite la solution de glycoxylate de chaux par l'acétate de plomb, il se forme un sel de plomb qui renferme 2 équivalents de plomb et dont la composition s'exprime par la formule

$$C^4H^2Pb^2O^8,$$

Ce fait semble indiquer que l'acide glycoxylique est bibasique.

La formation de l'acide glycolique et de l'acide glycoxylique par l'action de l'acide nitrique sur l'alcool peut être interprétée à l'aide des équations suivantes :

$$C^4H^6O^2 + 2\,AzO^5 = \underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{Ac. glycolique.}} + 2\,HO + 2\,AzO^2;$$

ou

$$\underbrace{C^4H^6O^2 + 3AzO^5 = C^4H^4O^8}_{} + 2HO + 3AzO^2;$$

Ac. glycoxylique.

$$\underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{Ac. glycolique.}} + O^2 = \underbrace{C^4H^4O^8}_{\text{Ac. glycoxylique.}}$$

L'acide glycoxylique est isomérique avec l'acide formique. Il renferme deux fois plus d'oxygène que l'acide acétique.

Le glycoxylate de chaux calciné sur une lame de platine exhale l'odeur du sucre qui brûle. Il est peu soluble dans l'eau et présente l'aspect et quelques propriétés du tartrate de chaux. Ces faits semblent indiquer qu'il existe certaines relations entre l'acide glycoxylique et l'acide tartrique. On pourrait exprimer ces relations par les formules :

$$\text{Acide glycoxylique..} \quad \left\{\begin{matrix} C^4H^2O^4, O^2 \\ HH, \ O^2 \end{matrix}\right\},$$

$$\text{Acide tartrique.....} \quad \left\{\begin{matrix} C^8H^4O^8, O^2 \\ HH, \ O^2 \end{matrix}\right\}.$$

Ce rapprochement est d'ailleurs confirmé par les réactions suivantes qui établissent une sorte de filiation entre l'acide tartrique et l'acide glycoxylique.

L'acide tartronique ou pyrotartrique se transforme par l'action de la chaleur en glycolide, qui elle-même se convertit en acide glycolique en absorbant de l'eau. L'acide glycoxylique lui-même résulte de l'oxydation de l'acide glycolique.

$$\underbrace{C^6H^4O^{10}}_{\text{Ac. tartronique.}} - 2CO^2 - 2HO = \underbrace{C^4H^2O^4}_{\text{Glycolide.}},$$

$$\underbrace{C^4H^2O^4}_{\text{Glycolide.}} + 2HO = \underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{Ac. glycolique.}},$$

$$\underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{Ac. glycolique.}} + O^2 = \underbrace{C^4H^4O^8}_{\text{Ac. glycoxylique.}}.$$

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur les axes magnétiques des cristaux et leur relation avec la forme cristalline et les axes optiques;

par MM. Plücker et Beer (1).

Il a été publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIX, page 129, 1850, une traduction d'un Mémoire de M. Plücker sur le magnétisme et le diamagnétisme, qui contient un résumé des premières observations de ce physicien sur la manière dont se comportent les corps cristallisés lorsqu'ils sont placés entre les pôles d'un aimant. Nous avons inséré nous-même dans ces *Annales* (2) des extraits des recherches de MM. Tyndall et Knoblauch sur la question; il nous paraît utile aujourd'hui de compléter ces divers documents par l'analyse succincte d'un Mémoire de MM. Plücker et Beer, qui est déjà un peu ancien, mais qui contient un grand nombre d'observations sur des cristaux extrêmement variés.

Dans ses premiers Mémoires, M. Plücker s'était borné à représenter les phénomènes en disant que tout se passait comme si l'axe optique des cristaux positifs était attiré et l'axe optique des cristaux négatifs repoussé par les aimants, sans attribuer d'ailleurs aucune réalité à cette attraction ou répulsion apparente. Des réflexions ulté-

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXI, page 115, et t. LXXXII, p. 42 (années 1850 et 1851).

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVI, page 375 et tome XXXVII, page 76.

rieures l'ont conduit à adopter des idées fort semblables à celles de MM. Tyndall et Knoblauch et à s'expliquer les phénomènes en admettant que, dans les corps cristallisés, la polarité magnétique tend à se développer suivant certaines directions fixes; tandis que, dans les corps non cristallisés, la direction de la ligne des pôles n'est déterminée que par la forme des corps. L'expérience n'a pas permis non plus à M. Plücker de regarder comme générale l'influence qu'il avait attribuée au caractère positif ou négatif de la double réfraction.

Nous allons exposer successivement les observations relatives aux diverses substances.

I. — Cristaux a un axe.

A. — *Système rhomboédrique et hexagonal.*

Tourmaline. — Double réfraction négative. L'axe optique paraît repoussé par les pôles des aimants.

Spath calcaire. — Double réfraction négative. D'après MM. Tyndall et Knoblauch, lorsque le spath est pur, il est diamagnétique et son axe optique semble repoussé par les pôles des aimants; lorsqu'il est souillé de carbonate de fer, il est magnétique et son axe optique paraît attiré. Ce double résultat s'explique sans difficulté, en admettant que, dans les deux cas, l'axe optique est la ligne suivant laquelle la polarité magnétique ou diamagnétique tend à se développer. D'après M. Plücker, il existe des échantillons de spath diamagnétiques dont l'axe optique paraît attiré, et des échantillons magnétiques dont l'axe optique paraît repoussé par les pôles.

Nitrate de soude. — Double réfraction négative. Cristal diamagnétique; l'axe optique paraît repoussé.

Carbonate de magnésie. — Double réfaction négative. MM. Plücker et Beer n'ont eu à leur disposition que des échantillons ferrugineux et magnétiques; leur axe optique paraissait attiré.

Carbonate de fer. — Fortement magnétique; l'axe optique paraît attiré.

Béryl. — Magnétique. Double réfraction négative. Le clivage est parallèle aux faces du prisme hexagonal, et l'axe optique paraît repoussé.

Arséniure de plomb. — Diamagnétique; l'axe optique paraît repoussé.

Dioptase. — Fortement magnétique. Double réfraction négative; l'axe optique paraît repoussé.

Bismuth. — L'axe paraît attiré.

Antimoine. — L'axe paraît attiré dans la plupart des cas, ou, ce qui revient au même, le plan principal de clivage tend à se placer perpendiculairement à la ligne des pôles. MM. Plücker et Beer ont observé quelques échantillons dans lesquels l'axe optique semblait repoussé par les pôles des aimants.

Arsenic. — MM. Plücker et Beer ont eu à leur disposition quelques échantillons magnétiques dont l'axe optique a paru attiré comme l'axe des échantillons diamagnétiques (1).

Glace. — Double réfraction positive; l'axe optique paraît attiré.

Quartz. — Aucune action magnécristalline n'est observable lorsque le quartz est pur.

Sulfate de potasse. — Diamagnétique. Double réfraction positive; l'axe optique paraît repoussé.

B. — *Système tétragonal.*

Sulfate de nickel. — Magnétique. Double réfraction négative. Clivage perpendiculaire à l'axe. L'axe optique

(1) M. Plücker pense que les anomalies qu'il a observées dans le cas du spath, de l'antimoine et de l'arsenic peuvent s'expliquer par la présence d'une petite quantité de matières ferrugineuses mécaniquement disséminées dans des fissures imperceptibles de la masse cristalline. Si l'on admet qu'il en est ainsi, les faits singuliers observés par M. Plücker cessent d'être en contradiction avec les vues théoriques de MM. Tyndall et Knoblauch.

paraît repoussé, ou, ce qui revient au même, les plans de clivage tendent à se placer parallèlement à la ligne des pôles.

Molybdate de plomb. — Fortement diamagnétique. Double réfraction négative; l'axe optique paraît repoussé.

Idocrase. — Fortement magnétique. Double réfraction négative; l'axe optique paraît repoussé.

Arséniate de potasse. — Diamagnétique. Double réfraction négative. Aucune action magnécristalline.

Zircon. — Diamagnétique lorsqu'il est pur. Double réfraction positive; l'axe optique paraît attiré.

Prussiate jaune de potasse. — Diamagnétique. Double réfraction positive. Aucune action magnécristalline.

Acétate double de chaux et de cuivre. — Magnétique (probablement par suite d'impureté). Double réfraction positive; l'axe optique paraît attiré.

Uranite. — Magnétique. Double réfraction négative. Clivage très-marqué perpendiculaire à l'axe; l'axe paraît repoussé (1).

Scapolithe. — Phénomènes très-peu marqués et variables d'un échantillon à l'autre.

Mellite. — Diamagnétique. Double réfraction négative; l'axe optique paraît attiré.

II. — Cristaux a deux axes.

A. — *Système rhombique.*

Les phénomènes que présentent les cristaux à deux axes sont beaucoup plus complexes que ceux des cristaux à un axe et ne peuvent, en général, se représenter par la répul-

(1) Ce résultat paraît devoir s'expliquer comme dans le cas de l'arsenic. Le magnétisme était dû probablement à la présence d'oxyde de fer mécaniquement interposé.

sion ou l'attraction d'une ligne fictive. Il est nécessaire de considérer deux lignes de ce genre, inclinées l'une sur l'autre, et dont le plan est toujours une des sections principales du cristal dans le cas du système rhombique. Pour étudier complétement le phénomène, on suspend successivement le cristal suivant ses trois axes cristallographiques, et on examine comment l'influence de la forme cristalline modifie l'influence des dimensions perpendiculaires à l'axe de suspension. Il arrive en général que les phénomènes peuvent se représenter également bien à l'aide de deux axes attractifs et de deux axes répulsifs situés dans deux plans rectangulaires. Pour choisir entre ces deux modes de représentation, on taille dans le cristal une plaque inclinée sur les axes, on la suspend de manière que son plan soit vertical, et on examine comment varie la position d'équilibre lorsqu'on fait tourner la plaque dans son propre plan. Après cette épreuve, il ne reste jamais d'ambiguïté.

Acide citrique. — Diamagnétique. Double réfraction positive. Les deux axes magnétiques sont dans le plan des axes optiques, ont la même ligne moyenne et sont repoussés.

Arragonite. — Diamagnétique. Les deux axes magnétiques sont dans un plan perpendiculaire au plan des axes optiques, ont la même ligne moyenne que les axes optiques et sont repoussés.

Sel de seignette. — Diamagnétique. Double réfraction positive. Les deux axes magnétiques sont très-voisins l'un de l'autre et situés dans un plan perpendiculaire à celui des axes optiques et leur ligne moyenne est perpendiculaire à celle des axes optiques. Ils sont d'ailleurs attirés.

Anhydrite. — Diamagnétique. Double réfraction positive. Les deux axes magnétiques sont dans un plan perpendiculaire au plan des axes optiques, ont une ligne moyenne perpendiculaire à la ligne moyenne des axes optiques et sont repoussés.

Topaze. — Diamagnétique. Double réfraction positive. Aucune action magnécristalline sensible.

Staurotide. — Magnétique. Double réfraction positive. Les deux axes magnétiques sont très-voisins et situés dans un plan perpendiculaire à celui des axes optiques, et leur ligne moyenne est perpendiculaire à celle des axes optiques. Ils sont d'ailleurs attirés.

Sulfate de nickel. — Magnétique. Double réfraction positive. Les axes magnétiques sont dans un plan perpendiculaire à celui des axes optiques, mais ils ont la même ligne moyenne. Ils sont attirés.

Sulfate de zinc. — Diamagnétique. Double réfraction positive. Les axes magnétiques sont attirés, situés dans un plan perpendiculaire à celui des axes optiques et ont une ligne moyenne perpendiculaire à celle des axes optiques.

Sulfate de magnésie. — Un seul axe magnétiquè perpendiculaire au clivage principal et attiré.

Chromate de magnésie. — Aucune action magnécristalline sensible.

Sulfate de potasse. — Diamagnétique. Double réfraction positive. Aucune action magnécristalline sensible.

B. — *Système monoclinoédrique.*

On sait que dans ce système l'un des axes est perpendiculaire sur le plan des deux autres, et que le plan qui contient ces deux derniers est le seul plan de symétrie compatible avec les formes cristallines. Dans ces cristaux, les axes optiques peuvent se trouver dans le plan de symétrie ou dans un plan perpendiculaire.

Le premier cas est celui des cristaux suivants :

Sulfate de fer. — Magnétique. Axes optiques perpendiculaires l'un sur l'autre. Un seul axe magnétique qui coincide avec l'axe de plus grande élasticité optique et qui est attiré.

Acide succinique. — Diamagnétique. Axes optiques à 90 degrés l'un sur l'autre. Un seul axe magnétique qui coïncide avec l'axe de plus grande élasticité optique et qui est attiré.

Prussiate rouge de potasse. — Magnétique. Double réfraction positive. Les deux axes magnétiques sont dans un plan perpendiculaire au plan de symétrie et sont repoussés.

Diopside. — Fortement magnétique et possédant une grande force coercitive. Double réfraction positive. Les deux axes magnétiques sont situés dans le plan des axes optiques, ont la même ligne moyenne et sont repoussés.

Acétate de cuivre. — Magnétique par suite d'impureté. Double réfraction positive. Les deux axes magnétiques sont dans un plan perpendiculaire au plan de symétrie, mais leur ligne moyenne est dans le plan de symétrie; ils sont repoussés.

Acétate de plomb. — Diamagnétique. Double réfraction positive.

Dans les cristaux qui suivent, le plan des axes optiques est perpendiculaire au plan de symétrie, et peut varier d'une couleur à l'autre. La ligne moyenne est dans le plan de symétrie ou perpendiculaire au plan de symétrie.

Hyposulfite de soude. — Diamagnétique. Double réfraction positive. Les deux axes magnétiques sont situés dans le plan de symétrie et sont attirés.

Borax. — Diamagnétique. Double réfraction négative. La ligne moyenne est perpendiculaire au plan de symétrie. Un seul axe magnétique qui coïncide avec l'axe de plus petite élasticité optique et qui est attiré.

Acétate de soude. — Diamagnétique. Double réfraction négative. Un ou deux axes magnétiques (M. Plücker n'a pas décidé la question) qui sont repoussés.

C. — *Système triclinoédrique.*

On sait que dans ce système la position des axes optiques n'a plus de rapport avec la forme cristalline.

Disthène. — Magnétique. Action magnécristalline d'une force extraordinaire ; le cristal prend une direction déterminée sous la seule influence du magnétisme terrestre.

Sulfate de cuivre. — Magnétique par impureté. Double réfraction négative. Les deux axes magnétiques sont attirés et ont l'un des axes optiques pour ligne moyenne.

Bichromate de potasse. — Magnétique. Double réfraction positive. L'action magnécristalline est très-sensible et ne peut se représenter par la répulsion ou l'attraction de deux axes magnétiques *identiques*. Ce dernier résultat n'a rien d'incompatible avec la symétrie du système triclinoédrique.

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MAT. Temps vrai. Barom. à 0°.	9 h. mat. Thermom. extér. fixe et corr.	9 h. mat. Thermom. tournant.	MIDI. Temps vrai. Barom. à 0°.	Midi Thermom. extér. fixe et corr.	Midi Thermom. tournant.	3 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	3 h. Thermom. extér. fixe et corr.	3 h. Thermom. tournant.	6 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	6 h. Thermom. extér. fixe et corr.	6 h. Thermom. tournant.	9 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	9 h. soir Thermom. extér. fixe et corr.	9 h. soir Thermom. tournant.	MINUIT Temps vrai. Barom. à 0°.	Minuit Thermom. extér. fixe et corr.	Minuit Thermom. tournant.	THERMOM. Maxima.	THERMOM. Minima.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
1	766,82	3,2	3,2	766,42	3,8	4,0	766,33	4,8	5,0	767,12	3,0	3,2	767,13	2,1	2,3	767,21	1,2	1,4	5,1	2,5	Beau.	E. faible.
2	767,06	0,9	1,0	766,08	2,5	2,4	765,10	3,4	»	764,80	2,9	»	764,90	2,7	3,3	764,32	2,6	3,2	3,7	0,5	Couvert.	E.S E. faib.
3	764,46	1,1	1,3	764,05	4,2	3,4	762,96	5,0	4,9	762,12	2,6	3,1	763,24	0,4	1,1	762,95	—0,7	—0,5	5,1	1,0	Couvert ; éclaircies.	E.S.E. faib
4	764,02	—1,4	—1,0	764,18	—0,2	0,1	764,14	0,5	0,5	764,51	0,0	0,0	765,33	0,7	0,7	764,99	1,2	1,4	—1,3	—1,8	Brouillard.	E.S.E tr.-fa
5	766,32	0,6	1,0	765,86	4,0	3,8	765,91	4,4	4,3	766,01	4,7	4,5	766,67	1,2	1,2	766,50	0,5	0,6	4,7	—1,3	Brouillard.	E.N.E. faib.
6	767,47	—1,4	—1,4	767,10	3,1	3,0	766,68	4,8	4,5	767,83	2,3	2,3	768,64	0,6	0,5	769,09	—0,3	—0,1	5,1	—2,2	Beau.	E. ass. fort
7	770,99	2,0	2,1	770,03	6,9	6,8	769,63	8,3	7,9	769,73	7,0	6,7	769,82	6,8	6,3	769,11	7,1	6,8	9,2	—0,8	Nuageux.	E. ass. fort
8	767,50	7,1	*6,7	766,13	8,9	8,3	764,16	8,9	8,5	762,56	7,6	7,3	760,30	7,6	*7,2	758,69	6,2	6,1	9,1	(a)	Couvert.	N.O. tr.-fa.
9	758,29	6,4	6,3	758,11	9,6	9,1	757,49	9,5	9,1	757,30	8,6	8,2	756,80	6,0	6,1	754,27	5,2	5,5	10,0	5,3	Très-nuageux.	N.O ass.fa.
10	747,56	7,0	6,8	744,59	7,5	7,0	742,44	6,3	*5,8	740,34	4,5	*4,3	739,50	3,6	*3,2	739,16	3,7	3,2	7,8	4,6	Couvert; pluvieux.	O. ass. faib.
11	741,12	2,2	2,3	741,06	5,4	5,2	740,96	4,3	4,4	741,00	4,0	3,8	741,55	3,6	3,5	742,81	4,2	3,8	6,5	0,5	Très-nuageux.	O. faible.
12	745,83	4,4	4,3	746,93	6,8	6,4	748,13	6,3	6,2	749,40	4,6	4,9	749,59	4,1	*4,4	749,04	3,7	3,4	7,1	1,8	Couvert; qq éclaircies.	N.O. ass fa.
13	752,61	2,0	2,0	753,87	5,2	5,3	755 01	4,9	4,8	756,03	2,4	2,7	756,12	3,3	3,4	755,34	3,9	3,8	5,8	1,2	Beau ; qq. nuag.; cum .	N. O. as. fo.
14	752,45	6,3	*6,2	753,24	6,6	*6,1	754,17	5,5	5,3	756,08	2,6	2,6	757,29	1,1	»	758,30	0,7	1,1	6,7	2,2	Couvert; pluie.	N.O. faible
15	759,10	1,2	1,4	759,15	4,4	4,3	759,84	4,6	4,5	760,04	2,3	3,1	759,44	3,5	4,2	758,64	4,2	4,4	5,2	—0,7	Très-nuageux.	O. faible.
16	760,60	5,6	5,2	761,74	7,5	7,1	762,74	7,0	6,9	763,91	5,3	5,4	764,97	4,9	5,3	764,86	3,4	4,1	8,0	1,4	Très-nuageux.	N.O.faible.
17	765,05	0,8	1,2	764,26	3,8	3,8	762,96	4,9	4,9	763,13	1,8	2,1	763,23	—0,3	0,2	762,76	—0,7	—0,3	5,7	—0,3	Beau; quelques nuages.	E.S.E. faib
18	761,01	0,5	*0,6	760,45	1,8	*1,6	760,28	2,9	2,8	760,40	2,5	2,4	761,88	2,2	2,4	762,12	2,0	2,2	3,0	—0,7	Couvert; pluie.	S.E. faible.
19	761,56	3,4	3,6	760,95	6,4	5,9	759,84	6,9	*6,2	759,31	5,8	*5,5	760,05	6,6	6,4	760,25	6,3	6,2	7,9	1,5	Brouillard.	S.E. faible.
20	759,43	7,1	*6,8	758,31	9,2	*8,5	757,89	8,9	*8,3	758,19	8,6	*8,4	758,18	8,4	8,3	758,80	8,4	8,1	9,7	(b)	Couvert; pluvieux.	O. faible.
21	761,56	6,7	6,4	762,18	8,7	8,2	762,83	8,9	8,5	763 61	8,3	8,0	763,74	7,2	7,1	764,61	6,4	6,2	9,3	6,0	Couvert.	O. ass faib
22	765,65	5,5	5,4	765,17	7,6	7,1	764,12	8,1	*7,5	764,01	8,6	8,3	763,97	9,2	9,1	763,57	9,0	9,0	9,4	5,2	Couvert.	S. E. faible
23	762,49	9,3	*9,1	761,71	10,8	10,3	761,13	11,2	10,9	761,35	11,4	11,1	760,93	10,7	10,3	760,08	10,6	10,3	11,6	(c)	Couvert.	O. assez fo
24	756,31	10,0	9,8	755,28	11,0	10,7	754,02	10,7	10,1	753,49	10,8	10,5	753,96	9,8	9,7	754,27	8,4	8,3	11,1	(d)	Couvert.	O. ass. fort
25	755,52	5,6	5,6	756,84	6,1	6,2	757,85	4,6	5,1	758,95	3,0	»	760,01	1,5	»	759,52	0,8	»	6,5	5,6	Couvert.	O.N.O. fort
26	753,33	0,8	*1,0	749,27	4,9	*4,9	747,03	10,0	*9,3	749,10	10,8	10,3	749,82	9,8	9,4	750,01	8,4	8,2	11,0	0,2	Couvert ; pluie.	S. faible.
27	750,47	7,6	7,3*	750,31	9,4	*9,7	749,73	8,4	8,0	750,56	6,3	6,4	751,07	6,0	6,3	751,60	6,2	6,4	9,5	(e)	Couvert ; pluie.	O. faible.
28	752,09	6,4	6,3	751,16	7,0	*6,5	[1]749,16	7,7	*7,8	747,44	7,4	*7,2	744,96	8,7	8,3	745,75	2,0	*2,0	9,9	5,7	Couvert ; pluie.	S.S.E faib.
29	749,74	1,7	1,8	750,23	3,0	2,9	750,39	3,6	3,5	750,58	1,3	1,6	750,49	—0,8	—0,6	750,20	—1,8	—0,6	4,0	1,2	Nuageux.	O.N.O. faib
30	756,58	—1,2	—1,4	755,86	1,5	1,5	756,14	1,8	1,9	757,08	1,3	1,4	757,89	0,6	1,0	758,54	—0,1	0,2	2,6	—3,1	Beau ; quelq. vapeurs.	O.N.O as. fo

(1) Observation faite à 3 h. 15m.

(a), (b), (c), (d), (e) Il n'y a pas eu de minimum.

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 34mm,59 ; terrasse, 47mm,86.

NA. Les astérisques placés dans la colonne du thermomètre tournant indiquent que ce thermomètre était mouillé par la pluie.

DE L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES PHÉNOMÈNES QUI SE PASSENT DANS LES TUBES CAPILLAIRES;

PAR M. C. WOLF.

Les phénomènes capillaires ont, depuis leur découverte, constamment exercé la sagacité des physiciens, et il est peu de parties de la physique dont les faits principaux aient été aussi souvent reproduits dans les cours et dans les expériences particulières. Mais, peut-être pour cette cause même, les lois expérimentales de ces phénomènes sont encore très-mal connues : chaque physicien ayant, par des observations passagères, constaté approximativement l'exactitude des lois généralement admises, on a rejeté sur le compte des erreurs d'expérience les divergences qui pouvaient se présenter, et l'on a rarement senti le besoin de soumettre l'ensemble des phénomènes à une vérification méthodiquement ordonnée. Ainsi, depuis Gay-Lussac, il s'est trouvé bien peu d'observateurs qui aient tourné leur attention d'une manière suivie vers les phénomènes capillaires. Aujourd'hui cependant des exemples illustres ont montré la nécessité de reprendre en sous-œuvre les travaux exécutés à l'origine de la science, avec exactitude sans doute, mais à l'aide de méthodes et d'instruments moins parfaits que ceux que nous possédons maintenant. Et sans prétendre ici répondre à l'invitation adressée aux physiciens par l'Académie des Sciences, j'essaye d'apporter aussi mon tribut, et de prendre part à la vérification de la théorie des phénomènes capillaires.

La gloire de la découverte de ces phénomènes, attribuée par Boyle aux physiciens français, paraît devoir être reportée à l'un des fondateurs de la célèbre Académie del Cimento, Nicolas Aggiunti, mort en 1635. Quoi qu'il en , l'explication de ces faits donna naissance dès lors à

un très-grand nombre de théories, et par suite à de nombreuses expériences. Les théories sont tombées, mais les expériences sont restées, et les faits observés par Hauksbée, Musschembroeck, le P. Fabry, le P. Abat, Taylor, Voitbrecht et Jurin, sont encore aujourd'hui la base presque unique des lois universellement admises. Je n'ignore pas que de nombreux, que d'illustres physiciens ont depuis tourné leur attention sur ce même sujet, et apporté aux théories de Laplace, de Gauss, de Poisson, l'appui de nombreuses expériences. Mais par cela même que ces observateurs ont eu en vue la vérification de ces théories, leurs efforts se sont concentrés sur certaines conséquences qu'elles mettaient en relief, laissant de côté les fondements mêmes, les principes hypothétiques de ces théories; et si parfois ils ont trouvé les faits en désaccord avec la théorie mathématique, ils peuvent alors encourir le reproche de n'avoir pas cherché la cause réelle de ce désaccord, aimant mieux supposer que les conditions des expériences les plaçaient en dehors de ces théories.

Quelques physiciens allemands me paraissent avoir mieux compris la marche à suivre dans l'étude des phénomènes capillaires, lorsqu'ils ont porté surtout leur attention vers un point presque négligé par la théorie, l'influence que peut exercer la température. Si l'on peut espérer arriver quelque jour à la connaissance expérimentale des lois élémentaires des actions moléculaires, c'est, ce me semble, par l'étude des variations qu'éprouvent ces actions sous l'influence de la chaleur. Ces actions sont, en effet, la résultante de deux forces antagonistes : la force attractive et la force répulsive des molécules de même nature ou de nature différente. Or, de ces deux forces nous ne pouvons faire varier la première qu'en faisant varier la nature des corps, et ces variations ne sont soumises à aucune loi connue. La seconde, au contraire, peut subir toutes les variations sans que les autres circonstances du phénomène

soient altérées, et particulièrement la nature des corps mis en présence.

Et même si nous laissons de côté cette première cause de l'importance, peut-être exagérée, de l'étude de l'influence de la température, nous remarquerons encore que dans les expériences il est à peu près impossible d'opérer toujours à une température fixe, et que les résultats obtenus ne peuvent être rendus comparables que lorsqu'on aura trouvé expérimentalement l'influence de ces variations de température; à moins qu'on ne trouve plus commode de la nier, comme l'ont fait quelques observateurs, ou de n'en tenir aucun compte, en admettant que des variations de quelques degrés dans la température n'influent pas d'une manière sensible sur les résultats observés. Mais les expériences déjà publiées, celles que je vais présenter, montrent de reste que la précision que l'on cherche aujourd'hui dans les expériences serait tout à fait illusoire si l'on négligeait cette cause d'erreur, dont l'influence peut aller jusqu'à faire varier dans la mesure des hauteurs les dixièmes de millimètre, pour une variation d'un degré dans la température, tandis que l'on veut pousser l'approximation jusqu'aux centièmes.

J'ai donc cru devoir porter mon attention tout d'abord sur ces phénomènes, et peut-être les résultats auxquels je suis arrivé justifieront-ils la convenance de mon choix.

HISTORIQUE.

Le premier Mémoire où j'ai trouvé une indication précise de l'action de la chaleur sur l'ascension de l'eau dans les tubes, est la dissertation de Lalande, imprimée en 1768 dans le *Journal des Savants*. Il y constate que l'eau s'élève moins lorsqu'elle est chaude ou lorsqu'on échauffe le tube avant de faire l'expérience. Mais ce simple énoncé du fait doit faire croire que ce résultat n'était point nouveau, et déjà cours dans la science.

Depuis, un très-grand nombre de physiciens se sont occupés de ce sujet. M. Frankenheim, dans son *Traité de la cohésion*, M. Brünner, dans son *Mémoire sur la cohésion des liquides*, ont donné des listes très-complètes de ces différents travaux; mais la plupart des observateurs n'ont porté qu'accidentellement leur attention vers ces phénomènes. Je m'arrêterai uniquement ici sur les travaux entrepris dans le but spécial de constater l'influence de la température.

La loi suivant laquelle doit avoir lieu la variation de la hauteur capillaire avec la température avait été déduite par Laplace et par Poisson de leurs théories, mais seulement pour les liquides qui mouillent les tubes. De cette hypothèse, que le liquide adhère alors aux parois du tube et y forme une gaîne cylindrique, dans laquelle s'élève le reste de la colonne capillaire, découle cette conséquence, que la forme de la surface libre reste la même à toute température : de là, et d'une autre supposition dont je parlerai plus loin, la conclusion que la hauteur de la colonne liquide soulevée est en raison de la densité du liquide. Quant aux liquides qui ne mouillent pas les tubes, la théorie ne pouvait évidemment indiquer aucune loi, la forme de la surface convexe variant aussi bien que la densité, par suite de la variation de température.

M. Emmett (1) a fait, pour vérifier ces résultats théoriques, quelques expériences sur des tubes dont le diamètre variait de 0,016 à 0,030 de pouce anglais. Il plongeait ces tubes dans le liquide échauffé à diverses températures, et y soulevait le liquide par aspiration pour le laisser redescendre. Voici les résultats qu'il a obtenus :

---

(1) *Philosophical Magazine*, 1817, tome I, page 115.

		po dix.	
Eau (pure et privée d'air)	froide.....	2.4,5	
	bouillante..	2.0,5	Moy. de 3 expér.
Esprit-de-vin........	froid......	0.9,5	
	bouillant...	0.8,75	2 expériences.
Eau................	à 70 degrés.	2.1,0	
	dans la neige	2.2,5	
	bouillante..	1.8,0	
Acide sulfurique faible	froid......	2 0,5	
Id.	presque bouillant.......	1.9,0	
Id.	refroidi jusqu'à être tiède.	2.0,0	
Id.	bouillant rapidement.....	1.8,0	
Id.	presque froid...........	2.0,5	

Ces expériences sont trop peu nombreuses et trop peu exactes pour établir une loi; mais elles font voir que la hauteur diminue quand la température s'élève, et que la diminution est généralement faible.

M. Emmett pense que la dépression du mercure dans les tubes doit augmenter avec la température, la cause probable de cette variation de longueur des colonnes capillaires étant, dit-il, l'augmentation de répulsion calorifique entre le solide et le liquide.

Plus loin (1), M. Emmett revient sur ces mêmes expériences, et énonce deux faits qui présenteraient un grand intérêt, s'ils étaient exacts.

1°. La dépression due à l'élévation de température est la même lorsqu'on chauffe seulement le sommet de la colonne ou la totalité du liquide.

2°. La densité du liquide paraît sans influence : on peut chauffer la colonne capillaire sans qu'aucun effet sensible se produise, pourvu que la température des couches supérieures ne varie pas.

M. Frankenheim, dans son remarquable Traité sur la cohésion, rapporte quelques expériences qu'il avait faites

(1) Loco citato, page 332.

avant 1835 à des températures élevées. Mais il ne leur avait pas encore donné le degré d'exactitude qu'elles comportent. Il remarque avec raison qu'il ne suffit pas de placer le tube dans le liquide, de chauffer celui-ci, et d'observer au mêm moment le thermomètre et la colonne capillaire. Mais on doit ramener à une hauteur toujours constante le niveau qui varie incessamment par l'action immédiate de la température et par l'évaporation, entretenir toujours mouillé le tube dans lequel les différences de température ont une notable influence sur les mouvements de la colonne liquide, et prendre soin que sa température soit égale à celle du liquide dans lequel plonge le tube. En outre, les bulles d'air et de vapeur produisent parfois un équilibre constant en apparence et trop élevé. Les changements qui surviennent dans le diamètre du tube ont pour effet de diminuer la hauteur de la colonne, et peuvent être ou corrigés, ou, puisqu'ils atteignent à peine 0,01 pour 100 degrés, complétement négligés.

Ce même physicien reprit ses observations avec M. Sondhauss (1), et, pour éviter les causes d'erreur que je viens d'énumérer, ils employèrent un tube en siphon plongé dans un bain de manière que le liquide de ce bain recouvrait complétement le ménisque. Ce siphon était formé d'une branche étroite de $0^{mm},15$ à $0^{mm},40$ de diamètre, et d'une autre plus large de 5 à 7 millimètres. Une formule compliquée servait à ramener la hauteur à ce qu'elle eût été dans un tube de 1 millimètre de diamètre, plongeant dans un vase très-large. Cette formule suppose sphérique la surface dans chacun des deux tubes. Les expériences furent faites sur l'eau de 0 à 100 degrés. M. Frankenheim les reprit seul ensuite, et les étendit à plusieurs autres liquides, l'alcool, l'éther ordinaire, l'éther acétique, le sulfure de carbone et l'acide sulfurique.

---

(1) *Journal d'Erdmann et Marchand*, 1841, tome XXIII, page 401.

Plus tard, il modifia encore son appareil (1) et se servit d'un système composé d'un tube assez large (6 millimètres au moins de rayon) fermé à un bout, dans lequel était le liquide, et d'un tube capillaire de $0^{mm},3$ de rayon fixé exactement dans l'axe du premier. Les petites dimensions de la cuvette ainsi formée rendaient nécessaire une correction qui n'était guère possible qu'à la condition d'un centrage parfait du petit tube, l'élévation du liquide dans l'espace annulaire étant alors la même dans un tube dont le rayon serait la différence entre le rayon extérieur du tube capillaire et le rayon intérieur du tube large. On éviterait cette correction en donnant à ce dernier un grand diamètre; mais alors une plus grande quantité de liquide deviendrait nécessaire, et l'on augmenterait encore la principale difficulté de ces observations, l'établissement de l'uniformité de température.

Le procédé des siphons a encore été appliqué à l'étude de la capillarité du mercure par M. Frankenberg (2). Les observations sur ce liquide présentent de grandes difficultés. Si l'on fait mouvoir le mercure dans le tube pour l'amener à sa véritable position d'équilibre, il se divise en globules qui adhèrent aux parois. La surface du ménisque éprouve des changements fréquents dans sa forme, surtout dans un tube qui peut se mouiller au contact de l'air humide. De sorte qu'au-dessous de 100 degrés les résultats sont peu certains. Les observations font voir néanmoins que la dépression du mercure augmente avec l'élévation de température.

Ces diverses recherches démontraient bien que, pour les liquides qui mouillent le verre, la hauteur capillaire diminue quand la température s'élève. Mais les corrections que demandaient les résultats directs des observations y intro-

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, 1847, tome LXXII, page 177.
(2) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXV, page 229.

duisaient une assez grande incertitude pour que la question de l'accord entre la théorie et l'expérience restât encore pendante. Le décroissement de hauteur suit-il la loi de la raison de la densité, ou une loi plus rapide? Telle est la question que s'est posée M. Brünner.

De tous les liquides propres à la résoudre, l'eau se présente comme le plus convenable, à cause de l'anomalie que présente sa dilatation entre les points de congélation et d'ébullition. Il n'est plus nécessaire en effet de demander à l'observation des mesures d'une valeur absolue exacte, mais il suffit de suivre la marche du phénomène aux environs du maximum de densité, un maximum de hauteur capillaire devant, d'après la théorie, coïncider avec le maximum de contraction de l'eau.

M. Brünner (1) a suivi dans ses recherches la méthode directe, employée déjà par Gay-Lussac. Un vase cylindrique en verre à paroi régulière contenait le liquide dans lequel plonge le tube capillaire. Il était entouré d'un autre vase annulaire de fer-blanc, rempli d'huile et percé de deux fenêtres de 4 lignes de large permettant d'apercevoir le liquide et la colonne soulevée. Une pointe fixe déterminait la hauteur constante à laquelle on amenait toujours le niveau du liquide dans le vase, par l'immersion plus ou moins complète d'une masse de verre suspendue à un crin, et qui servait en même temps d'agitateur. Des thermomètres plongeaient dans le liquide, d'autres étaient placés près du tube, et l'observation ne se faisait que lorsqu'ils indiquaient tous la même température. Enfin, à chaque observation, le tube était mouillé par aspiration au moyen d'un tube plus large et recourbé, plein de coton et de chlorure de calcium.

Les expériences furent faites sur l'eau, l'éther et l'huile d'olive. On ne peut employer l'acide sulfurique, qui absorbe l'humidité de l'air. Pour comparer les résultats à la théorie,

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, 1847, tome LXX, page 481.

M. Brünner déduit de la hauteur observée, celle à laquelle le liquide s'élèverait à la même température dans un tube de 1 millimètre de rayon, en se fondant sur la formule de Laplace et de Poisson

$$H = \alpha \left(h + \frac{\alpha}{3} \right),$$

dans laquelle h est la hauteur observée dans le tube de rayon α. Ce rayon varie avec la température : M. Brünner tient compte de cette variation.

Les résultats ainsi obtenus sont représentés très-exactement par les formules suivantes :

Eau.......	$h = 15^{mm},33215 - 0,0286396\,t;$	
Éther.	$h = 5,3536 - 0,028012\,t;$	
Huile, ...	$h = 7,4610 - 0,010486\,t.$	

Si l'on compare les hauteurs données par ces formules à celles que l'on peut déduire de la loi théorique, on voit que le décroissement suit une loi beaucoup plus rapide que celle de la densité. Ainsi, à 100 degrés, la hauteur de l'eau dans le tube de 1 millimètre de rayon est,

D'après la loi théorique......	$14^{mm},6896$
D'après la formule empirique.	12,4682

On a de même pour l'éther sulfurique à 30 degrés, les hauteurs $5^{mm},1102$, et $4^{mm},5132$, la première étant calculée d'après la formule de dilatation de l'éther sulfurique donnée par M. I. Pierre (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XV, page 362). En se servant de même de la formule de dilatation de l'huile d'olive calculée par M. Hermann Kopp (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCIII), on trouve pour ce liquide à 100 degré,

D'après la loi théorique......	$6^{mm},92294$
D'après la loi empirique......	6,4124

La loi de Laplace et de Poisson est donc bien loin de s'accorder avec les résultats de l'expérience.

Cependant la formule indiquée pour l'eau n'est pas exacte aux environs du maximum de densité. Par un très-grand nombre d'expériences faites entre 0 et 8 degrés sur le tube qui avait déjà servi aux observations précédentes, M. Brünner a reconnu que de 0 à 4 degrés le coefficient de décroissement est plus grand qu'à des températures plus élevées, et qu'il devient à peu près 0,0377 au lieu de 0,0286. Ce résultat s'explique, d'après M. Brünner, en observant que la force qui soulève la colonne liquide est, à chaque température, mesurée par la hauteur de la colonne elle-même, mais que cette hauteur, à cause du changement de poids spécifique du liquide, est rapportée à une unité variable avec la température. Depuis les hautes températures jusqu'à 4 degrés, la force qui soutient le liquide augmente, et en même temps la densité de la colonne qui sert de mesure; au contraire, au-dessous de 4 degrés, la force d'ascension croît toujours, tandis que la mesure elle-même est en décroissance : les hauteurs doivent donc croître plus rapidement.

Depuis les expériences de M. Brünner, les seuls travaux de la capillarité qui soient venus à ma connaissance sont ceux de Simon de Metz, terminés en 1841, mais publiés seulement en 1851 (1), et un Mémoire de M. Bède, professeur agrégé à l'Université de Liége, sur l'ascension de l'eau et la dépression du mercure dans les tubes capillaires (2).

Simon de Metz a suivi dans ses recherches un procédé très-indirect, dont j'aurai tout à l'heure à discuter la valeur. Il consiste essentiellement à refouler le liquide dans le tube, au moyen d'air comprimé qu'on fait arriver par l'orifice supérieur, jusqu'à ce qu'une bulle de gaz sorte par

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XXXII, page 5.

(2) *Mémoires de l'Académie de Bruxelles* (savants étrangers), tome XXV, 1852.

l'orifice inférieur. A ce moment, la hauteur du même liquide, qui mesurerait la pression de l'air, diminuée de la quantité dont le tube plonge dans le liquide, donne la quantité dont s'élèverait celui-ci dans un tube ayant le diamètre que présente le tube à son orifice inférieur. En faisant varier la température de la capsule dans laquelle plonge le tube capillaire, on aura les hauteurs aux différents degrés de l'échelle thermométrique.

Les résultats ainsi obtenus ne s'accordent nullement avec ceux de M. Brünner. Tandis que le rapport des hauteurs à 0 et 100 degrés est, d'après ce dernier observateur, 1,2288, il est, d'après Simon, 1,343. La théorie indiquerait 1,04292, rapport des densités à ces deux températures. Je ne sais comment Simon a pu conclure de là que l'ascension est en raison directe de la densité, ou en raison inverse de l'écartement des molécules, erreur qui se trouve répétée dans quelques excellents ouvrages élémentaires.

Loin de vérifier la loi théorique, ces résultats lui sont plus contraires encore que ceux de M. Brünner.

Simon a reconnu en outre que la marche régulière du phénomène n'est nullement altérée soit dans le voisinage du point d'ébullition, soit dans celui du maximum de densité de l'eau. Ce dernier résultat est encore en opposition avec la remarque faite par M. Brünner; mais Simon ne paraît pas avoir cherché à calculer la loi de décroissement de la hauteur en fonction de la température, et l'augmentation que subit le coefficient du décroissement aux environs de 4 degrés a dû nécessairement lui échapper. Il a confirmé d'autre part cette ancienne observation de M. Emmett, que la hauteur du liquide dépend surtout de la température du ménisque, ou de l'état des molécules qui forment le sommet de la colonne d'eau.

Le Mémoire de M. Bède a pour but principal de montrer que l'attraction moléculaire n'est pas, comme on l'admet généralement, insensible à toute distance sensible. Il n'a donc

qu'un rapport éloigné avec le sujet que je traite, et je ne puis dire que quelques mots de ce travail.

M. Bède a appliqué à des recherches sur le mercure et sur l'eau le procédé des siphons à branches d'inégal diamètre, et la méthode directe de Gay-Lussac. Mais, n'ayant pas pour but de constater l'influence des variations de la température, il a le plus souvent négligé les effets qui en pouvaient résulter. Et cela même peut faire concevoir des doutes sur l'exactitude des résultats auxquels il est arrivé. C'est ainsi qu'ayant opéré sur le mercure à des températures variables de 16°,8 à 21°,9, sur l'eau de 13°,1 à 16°,9, il a trouvé ou des nombres presque identiques à des températures différentes, ou des nombres notablement différents malgré la constance de la température. Je citerai seulement quelques résultats.

Mercure, températ.	16°,8	17°,8	19°,2	21°,9	18°,5	20°,4
Tube de 0mm,0472 de rayon. Dépress.	106mm,20	103mm,40	107mm,70	107mm,75	108mm,25	108mm,30
Tube de 0mm,199 de rayon. Dépress.	25mm,65	25mm,40	21mm,95	23mm,05	22mm,85	22mm,95

tandis que, pour le premier tube, la dépression augmente en général avec la température; pour le second, elle décroît d'une quantité très-notable.

Eau, température.........	16°,9	16°,6	14°,0	13°,4	13°,8	13°,1
Tube de 0mm,115, hauteur.	134mm,20	138mm,65	138mm,65	138mm,30	140mm,75	140mm,90
Tube de 0mm,487.........	29mm,95	30mm,05	30mm,10	30mm,35	29mm,90	29mm,50

De telles divergences dans les résultats ne permettent d'en déduire aucune loi. Elles me semblent d'ailleurs avoir leur cause dans le procédé même d'observation adopté par M. Bède. Ce physicien ayant remarqué que le mercure et

l'eau ne peuvent atteindre leur position normale d'équilibre dans un tube capillaire qu'au bout d'un temps très-long, abandonnait ses appareils à eux-mêmes, pendant vingt-quatre heures, avant de faire l'observation. Or, pendant ce temps, aucune précaution n'était prise contre les variations de température qui avaient pour effet tantôt de déprimer la colonne, tantôt de la soulever, ni contre l'évaporation dans le cas de l'eau, le dépôt d'humidité sur le verre lorsqu'il s'agissait de mercure. Ce fait seul que l'eau n'atteignait pas immédiatement dans les tubes sa position stable d'équilibre suffirait d'ailleurs, comme je le ferai voir, pour infirmer les résultats obtenus.

On voit, par ce résumé des divers travaux entrepris sur la capillarité, que les observateurs ont suivi dans leurs recherches trois méthodes bien distinctes :

1°. La méthode directe, ou celle de Gay-Lussac;

2°. Le procédé des siphons, auquel je rattacherai la seconde méthode de M. Frankenheim;

3°. Le procédé indirect de Simon de Metz.

Quelle est la valeur de ces différents procédés? Quels en sont, pour le cas où l'on veut observer à différentes températures, les avantages et les inconvénients?

La méthode directe a sur toutes les autres l'immense avantage de n'exiger aucune correction toujours incertaine, et de ne reposer sur aucun principe contestable. C'est bien évidemment celle à laquelle on doit avoir recours toutes les fois qu'il sera possible; mais son usage présente quelques difficultés.

1°. Le vase qui contient le liquide doit présenter une large section, afin que la surface liquide puisse être considérée comme plane dans une certaine étendue; mais il devient difficile alors d'obtenir une uniformité parfaite de température, toute agitation du liquide étant nécessairement interdite par la nature même des expériences. De plus, dès que la température est assez élevée, l'évapora-

tion rapide du liquide rend toute observation impossible, puisque le niveau dans le vase varie pendant la durée même de l'observation. M. Brünner n'indique aucune précaution contre cette cause d'erreur, qu'il a dû cependant constater surtout dans ses expériences sur l'éther.

2°. Il est nécessaire que la colonne de liquide soulevée dans le tube capillaire soit en tous ses points à la même température que le bain dans lequel plonge le tube, condition difficile à remplir dès que cette température diffère de la température ambiante. Il est vrai que, d'après M. Emmett, cette uniformité ne serait nullement nécessaire, la hauteur capillaire ne dépendant que de la température du ménisque et point de la densité des autres portions de la colonne soulevée. Ce principe, s'il était vrai, donnerait aux expériences une simplicité telle, que j'ai dû tout d'abord le soumettre à une vérification rigoureuse.

Un tube capillaire, parfaitement net, plonge dans une capsule pleine d'eau, que l'on peut échauffer au moyen d'une lampe à alcool. Ce tube est entouré, dans toute sa longueur, de deux manchons de verre cylindriques, dont l'un a une longueur presque égale à celle de la colonne liquide soulevée; l'autre, beaucoup plus court, n'enveloppe que le sommet de cette colonne. Des tubes de verre recourbés, adaptés dans les bouchons de liége qui ferment ces manchons haut et bas, permettent d'y faire passer à volonté un courant d'eau froide ou d'eau chaude.

On fait d'abord passer dans le manchon le même courant d'eau à la température ambiante, et l'on vise avec la lunette d'un cathétomètre le bas du ménisque. Si alors on échauffe la colonne liquide, en maintenant le sommet et la capsule à la température primitive, on observe immédiatement une ascension du ménisque. Bien que je n'aie pu prendre de mesures exactes, la longueur de la portion échauffée ne pouvant être rigoureusement déterminée, j'ai toujours trouvé cette ascension à peu près égale à celle

qui résulterait de la dilatation de la portion de colonne échauffée.

Le courant d'eau chaude traversant ensuite les deux manchons, le sommet de la colonne s'abaisse d'une quantité considérable; et cet abaissement augmente encore, comme on le prévoit et d'après ce qui vient d'être dit, lorsque l'on ramène à la température ambiante la portion moyenne du tube capillaire.

Il suit de là que l'état moléculaire du sommet de la colonne liquide, tout en ayant sur l'équilibre de cette colonne l'influence principale, ne le détermine pas entièrement, et qu'il est de toute nécessité d'avoir dans toute la hauteur une uniformité parfaite de température.

Cette uniformité doit exister aussi entre la température de la capsule et celle du tube; car si l'on chauffe l'eau de la capsule en maintenant le tube capillaire à la température primitive par un courant d'eau froide, on observe que le ménisque s'abaisse d'une manière sensible, bien que toujours faible. Cette dernière circonstance, jointe à cette considération que cette égalité de température est difficile à obtenir entre deux masses aussi inégales de liquide, m'a engagé à rechercher les limites entre lesquelles la différence des températures du bain et du tube n'affectait pas les résultats d'une erreur sensible.

Les expériences ont été faites avec l'appareil même qui m'a servi dans la détermination de la loi des hauteurs, et qui sera décrit plus loin. Le tube étant entretenu à une température constante, on échauffait l'eau du bain et l'on mesurait la hauteur capillaire au moyen d'un cathétomètre donnant le cinquantième de millimètre; puis cette hauteur était comparée à celle que l'on aurait obtenue si la température eût été uniforme, et que l'on déduisait de la formule empirique. Voici le tableau des résultats.

TEMPÉRATURE du tube.	TEMPÉRATURE du bain.	HAUTEUR observée.	HAUTEUR calculée.	DIFFÉRENCE des températures.	DIFFÉRENCE des hauteurs.
o	o	mm	mm	o	mm
5,64	5,64	100,745	100,749	0,00	+ 0,004
5,89	10,00	100,705	100,703	+ 4,11	— 0,002
5,71	18,01	100,745	100,736	+ 12,30	— 0,009
5,78	20,78	100,725	100,723	+ 15,00	— 0,002
5,94	22,94	100,685	100,693	+ 17,00	+ 0,008
7,26	33,00	100,395	100,451	+ 25,74	+ 0,056
6,07	34,00	100,625	100,670	+ 27,93	+ 0,045
5,79	44,00	100,675	100,721	+ 38,21	+ 0,046
5,94	55,00	100,625	100,694	+ 49,06	+ 0,069
5,97	57,00	100,635	100,688	+ 51,03	+ 0,053
6,00	57,00	100,615	100,683	+ 51,00	+ 0,068

On voit par là que pour des différences de température inférieures à 20 degrés environ, les différences des hauteurs restent comprises dans les limites des erreurs possibles, puisqu'elles n'atteignent pas un centième de millimètre. L'erreur résultant d'une différence de température de 58 degrés correspondrait pour le tube employé à une erreur de 0°,4 sur la température de la colonne liquide. Si donc il est absolument essentiel que le tube capillaire ait en tous ses points la même température, on voit que la même nécessité n'existe pas pour la température du tube et celle du bain.

On ne rencontre pas les mêmes difficultés dans l'emploi d'un siphon à branches de diamètres très-inégaux ; car l'appareil peut être complétement plongé dans un bain de température uniforme et constante, et l'on pourrait même assez facilement éviter toute communication avec l'air extérieur et toute évaporation. Mais la nécessité de viser alors directement avec la lunette du cathétomètre les deux niveaux dans les deux tubes, ne permet pas de donner au plus large un diamètre assez grand pour éviter tout effet de capillarité. De là une correction très-incertaine : car s'il est

possible par des expériences directes de mesurer la quantité dont s'élève le liquide dans le tube le plus large à la température ambiante, cette détermination devient difficile à une température élevée. Et je ne sais si jamais les observateurs se sont occupés de cette variation nécessaire de la correction : variation dont la loi est précisément celle que l'on cherche, de sorte qu'à prendre les choses en toute rigueur, la recherche de la loi par ce procédé suppose la connaissance de la loi elle-même. Je montrerai plus loin comment ce problème peut être néanmoins directement résolu par l'expérience, et le procédé rendu complétement indépendant.

Cette méthode est cependant la seule que l'on puisse appliquer aux liquides opaques, comme le mercure, qui se dépriment dans les tubes capillaires. La correction employée par les observateurs a été alors le plus souvent déduite des Tables données par Laplace.

Les mêmes observations doivent être faites sur l'emploi d'un tube large formant cuvette, et dans l'axe duquel on fixe le tube capillaire ; la correction devient même bien plus incertaine, si l'on emploie comme M. Frankenheim des tubes de 6 millimètres de rayon, le moindre défaut de centrage du tube intérieur changeant la forme du ménisque annulaire, et par suite la valeur de la correction. Mais pour certains liquides très-volatils, comme l'éther sulfurique, ce procédé peut devenir très-précieux.

Ces méthodes présentent donc dans leur application des difficultés expérimentales réelles, mais du moins le principe en est incontestable. On n'en peut dire autant de celle qu'a imaginée Simon de Metz, et qu'il a appliquée surtout aux tubes très-étroits. Par des expériences qu'il ne rapporte pas, cet observateur prétend bien avoir constaté l'identité des résultats obtenus par son procédé et par la méthode directe. Mais cette identité paraît néanmoins contestable, surtout pour le cas où l'expérience n'a pu la véri-

fier, celui des tubes très-fins, alors précisément que le procédé devient utile. M. Bède fait remarquer que la pression de l'air comprimé dans le tube doit vaincre « non-seulement l'attraction du tube sur l'eau, mais encore l'attraction du tube sur la colonne d'air qui s'avance en repoussant la colonne d'eau. En un mot, l'excès de pression de l'air du réservoir doit non-seulement vaincre la capillarité de l'eau, mais encore la capillarité de l'air, en interprétant ce mot de capillarité dans le sens d'adhérence. Donc la pression de l'air dans le réservoir est plus forte que la force qui tend à soulever l'eau, et la colonne d'eau du manomètre est plus considérable que celle qui s'élèverait dans le tube. »

J'avoue ne pas bien comprendre le sens de cette objection. Si M. Bède veut parler de l'adhérence de l'air contre les parois du tube, d'où naîtraient des frottements et des obstacles au mouvement de cet air, l'objection tombe d'elle-même, puisque l'observation se fait lorsque l'équilibre est établi.

On peut, à mon sens, faire au procédé de Simon des objections plus sérieuses.

En effet, la théorie suppose toujours, pour établir l'équation d'équilibre du liquide, la constance de l'angle de raccordement de la surface du liquide et de celle du tube, et cette condition n'est plus remplie près d'une arête vive. M. Bertrand a appliqué la théorie de Gauss à un cas à peu près semblable à celui qui nous occupe (*Journal de Liouville*, tome XIII, page 204) ; et il a fait voir qu'il existe pour le ménisque près d'une arête vive une infinité de formes d'équilibre : c'est le cas de l'expérience du P. Abat. C'est aussi ce que j'ai vérifié directement pour le procédé de Simon.

Dans ce mode d'observation, lorsque le ménisque est arrivé au bas du tube, la forme de la surface liquide change progressivement jusqu'à ce que la bulle d'air puisse s'é-

chapper; et il est clair que la pression doit aussi changer progressivement, sans que l'on puisse déterminer quelle est la valeur que l'on doit adopter. J'ai étudié directement ces variations de forme du ménisque au moyen d'un tube de 1 millimètre environ de diamètre intérieur et à parois très-épaisses. Ce tube était mastiqué dans une pièce à trois branches, par l'une desquelles s'exerçait la pression de l'air, et dont la dernière portait un second tube plongeant à une grande profondeur dans un large vase rempli d'eau. La pression se trouvait ainsi mesurée à chaque instant par la dépression du liquide dans ce dernier tube au-dessous du niveau constant dans le grand vase. En ouvrant peu à peu le robinet du réservoir d'air, on fait descendre le ménisque jusqu'au bas du tube ; la pression augmentant toujours, mais très-lentement, on voit la surface du liquide se creuser de plus en plus et finir par prendre la forme d'une sphère aplatie, dont le rayon horizontal est à peu près égal au rayon extérieur du tube. Alors seulement la bulle s'échappe, et le liquide remonte subitement dans le tube à une hauteur variable, mais qui atteint quelquefois 3 millimètres. Pour un semblable tube, le procédé ne peut donc rien donner puisqu'il existe, pendant la dépression, une infinité de positions d'équilibre, et qu'après que la bulle s'est échappée, le ménisque n'occupe plus la partie inférieure du tube. Dans un tube très-fin, l'observation de ces phénomènes devient plus difficile. Mais si, après qu'une bulle s'est échappée et que l'équilibre a été obtenu, on augmente très-lentement la pression, on voit la colonne liquide s'abaisser dans le tube manométrique de plusieurs millimètres avant qu'une seconde bulle apparaisse. Les choses doivent donc se passer comme dans un tube large, et il est impossible de déterminer quelle est, parmi toutes les valeurs de la pression, celle qui donne la hauteur capillaire. Dès lors il devient difficile d'accorder une grande confiance aux résultats obtenus par ce procédé, et en même

temps s'explique la divergence de ces résultats et de ceux que la méthode directe, appliquée avec soin, a donnés à M. Brünner.

De cette discussion, je crois pouvoir tirer cette conclusion, que des trois méthodes la première, ou celle de Gay-Lussac, doit être employée de préférence à toute autre, pourvu que l'on puisse assurer l'uniformité de température des différents points du système. Il suit encore de là que les seuls résultats numériques auxquels on puisse accorder une entière confiance sont ceux de M. Brünner; et, par conséquent, je pourrai résumer l'état de nos connaissances touchant l'influence de la température sur les phénomènes capillaires dans ces deux énoncés :

1°. La hauteur à laquelle s'élève un liquide dans un tube capillaire qu'il mouille serait, d'après la théorie mathématique, proportionnelle à la densité du liquide. L'expérience donne une loi de décroissement beaucoup plus rapide, et montre que la densité n'intervient pas seule comme élément du phénomène, sans qu'on ait d'ailleurs jamais cherché la cause de ce désaccord.

2°. La quantité dont s'abaisse le mercure dans les tubes qu'il ne mouille pas augmente avec la température, sans que l'expérience ni la théorie aient donné de loi bien certaine de cette variation, ni même aient indiqué clairement la cause de cette augmentation.

Je devais donc m'occuper

1°. De vérifier la loi empirique du décroissement de la hauteur capillaire avec la température ;

2°. De rechercher la cause de la divergence de la théorie mathématiqne et de l'expérience ;

3°. D'établir, s'il était possible, la liaison des phénomènes d'ascension et de dépression, aujourd'hui complétement isolés les uns des autres.

Avant de décrire les appareils que j'ai employés pour

ces recherches, je dois indiquer encore quelques précautions générales à prendre dans l'étude des phénomènes capillaires.

La première et la plus importante est de n'opérer jamais que sur des tubes parfaitement nets. Mais à quel caractère reconnaîtra-t-on cette netteté parfaite des parois, et l'absence de toute cause perturbatrice? J'ai vainement consulté les auteurs à ce sujet. On admet en général qu'un tube peut servir lorsque, après aspiration, la colonne soulevée reprend exactement la position qu'elle avait d'abord. Mais si l'on cherche à appliquer ce caractère, on reconnaît bien vite des difficultés indiquées déjà par plusieurs observateurs. Si l'on entretient à une température constante un tube bien lavé et dans lequel, après plusieurs aspirations, le ménisque a repris la même position, on trouve souvent que le sommet de la colonne ne reste pas fixe, mais s'abaisse pendant un temps très-long. Il m'est arrivé, pendant mes expériences préliminaires, de maintenir ainsi un tube à température presque constante pendant quatorze heures, les variations n'atteignant pas $0^{\circ},1$, et au bout de ce temps la colonne capillaire n'avait pas encore pris une position stationnaire. C'est cette variation lente, reconnue par Simon et par M. Bède dans les tubes étroits, qui a obligé le premier à employer pour les tubes fins la méthode indirecte dont j'ai parlé; le second, à n'observer l'état des tubes que vingt-quatre heures après qu'ils avaient été mis en expérience. Mais à force de lavages, ou mieux encore, en n'employant que des tubes neufs, fermés immédiatement après leur fabrication, on arrive à obtenir, quel que soit le diamètre, une constance parfaite du niveau; et cette constance se reconnaît immédiatement à ce caractère très-simple, qu'après aspiration, ou après dépression, le liquide revient exactement au même point. Je n'ai jamais considéré comme exactes que les expériences faites sur des tubes remplissant cette condition, de sorte que chaque nombre résultait d'une double obser-

vation faite après ascension du ménisque par aspiration et après dépression du ménisque au-dessous de sa position normale d'équilibre.

Les liquides que j'ai employés pour les lavages, lorsqu'ils étaient nécessaires, sont l'acide azotique étendu, chaud ou froid, l'acide sulfurique également étendu, parfois une dissolution de potasse, de l'alcool, mais plus souvent de l'eau pure ou légèrement acidulée, chauffée jusqu'à l'ébullition. J'indiquerai tout à l'heure comment une disposition très-simple de mon appareil me permettait de faire passer dans les tubes plusieurs litres du liquide laveur, animé d'une très-grande vitesse, et agissant alors mécaniquement aussi bien que par son action chimique.

Une seconde précaution, indispensable si l'on veut arriver à des résultats précis, est de ramener dans chaque observation le sommet de la colonne au même point du tube. On sait combien il est difficile de trouver des tubes exactement calibrés dans une certaine étendue; d'ailleurs l'opération par laquelle on s'assure de cette cylindricité parfaite, l'introduction d'une colonne de mercure dont on mesure la longueur dans différentes positions, peut salir les parois du tube et nécessiter des lavages très-longs. Et pourtant, dans les procédés ordinairement suivis, cette régularité absolue est nécessaire, puisque les variations de température que l'on fait subir au liquide amènent le ménisque en différents points du tube. Aussi M. Brünner a-t-il pris la précaution de faire, à chaque température, un grand nombre d'observations en faisant varier la position du ménisque dans le tube : la moyenne des résultats correspond alors au rayon moyen du tube déterminé par la méthode de Gay-Lussac. Mais on évitera évidemment ces longueurs et les erreurs qu'elles entraînent, si l'on a marqué préalablement sur le tube un trait auquel on ramènera constamment le bas du ménisque dans chaque observation ; il suffira dès

lors, les expériences terminées, de couper le tube en ce point et de mesurer le diamètre de la section.

J'ai eu peu à m'occuper de cette dernière mesure, qui n'était qu'indirectement liée au but de mes recherches. Je crois cependant devoir m'y arrêter un moment. Le procédé de Gay-Lussac m'étant interdit d'après ce que je viens de dire, il me restait à choisir entre le procédé micrométrique direct au moyen de la machine à diviser munie d'un fort microscope, et le procédé de la chambre claire. C'est ce dernier qu'avait adopté Simon. Mais, outre qu'il exige une grande habitude de l'instrument, je ne puis lui accorder le degré de précision nécessaire. M. Poiseuille, qui s'est aussi servi de ce procédé dans ses recherches sur l'écoulement des liquides à travers les tubes capillaires, a fait remarquer depuis longtemps une cause d'erreur contre laquelle on n'est peut-être point assez en garde. « Si pour mesurer, » dit-il, le pouvoir amplifiant du microscope, le micro- » mètre occupe un certain lieu du champ de la vision, il » est évident que tout objet qui sera placé dans le même » point sera également amplifié. Mais si le corps qu'on » veut mesurer occupe un champ de la vision différent de » celui qu'occupait le micromètre, si par exemple l'objet » est placé près du bord du cercle de la vision, lorsque le » micromètre, dans la mesure du pouvoir amplifiant, était » au centre, alors par suite de l'aberration de sphéricité, » l'objet sera plus grossi, et en lui appliquant le pouvoir » amplifiant du microscope donné par le micromètre, » il aura des dimensions plus considérables que celles qu'il » a réellement. »

De plus, les micromètres que l'on emploie portent en général un millimètre divisé en 100 parties seulement, et l'on doit estimer approximativement les divisions plus petites. Il est donc difficile de répondre du millième de millimètre. Si l'on prend un micromètre portant un plus

grand nombre de divisions, il faut avoir recours à un plus fort grossissement, et les erreurs provenant de l'aberration de sphéricité augmentent encore (1).

Je préfère donc à l'emploi de la chambre claire la mesure directe des diamètres au moyen d'une vis micrométrique. La disposition de mon appareil était exactement celle d'une machine à diviser, à cela près qu'on pouvait éclairer par-dessous le tube placé verticalement sous le microscope. La vis donnait immédiatement le millième de millimètre. Ce procédé a le grand avantage de rendre les résultats complétement indépendants de toute erreur de réfraction, puisque les différents points du tube sont amenés successivement sous le fil du microscope. La variation d'une observation à l'autre pour un même tube n'atteignait jamais un millième de millimètre.

Les premières recherches que j'ai entreprises ont eu pour but la vérification de la loi trouvée par M. Brünner, pour le décroissement de la hauteur capillaire de l'eau lorsque la température s'élève. J'ai indiqué les précautions à prendre dans ces recherches. Voici l'appareil à l'aide duquel j'ai cherché à les réaliser. (Voyez *Pl. III.*)

---

(1) C'est ce qui arriverait si l'on employait des micromètres semblables à ceux qu'a décrits M. Nobert (*Poggendorff's Annalen*, t. LXXXV, p. 83), et qu'il a exposés à Paris en 1855. Ces micromètres portaient des divisions dont l'intervalle, variable d'un groupe de lignes à l'autre, était proportionnel aux longueurs d'onde des rayons du spectre, et égal dans le cas extrême à 0,000125 ligne de Paris.

J'ai aussi pu obtenir dans le cours de mes essais une subdivision très-exacte du millimètre en près de 1500 parties égales avec un grossissement de 100 fois environ en diamètre. Il m'a suffi de placer sous l'objectif 1 millimètre divisé en 100 parties, puis au foyer sous l'oculaire un second millimètre divisé en 50 parties seulement. Les divisions de ce dernier, amplifiées par l'oculaire seul se projettent sur les divisions du premier déjà amplifiées par l'objectif et en donnent les subdivisions. Je ne doute pas qu'en montant le micromètre oculaire sur un diaphragme mobile au moyen d'une vis latérale, on ne puisse s'en servir comme d'un vernier pour estimer les fractions très-petites des divisions du micromètre objectif.

lors, les expérie
et de mesurer
J'ai eu peu
n'était qu'in
crois cepend
de Gay-Lu
dire, il m
direct au
microsc
dernier
grand
degré
servi
des
de
n
"

repose un vase
liquide dans le-
est entouré dans
pipédique en lai-
des lames de glace
dans les parois la-
communique par un
manchon, permettent de
d'eau l'enveloppe de
assurer l'uniformité de
mètres plongent l'un
dans l'eau du manchon,
ité.
thétomètre la hauteur du
niveau de la cuvette, on
e du manchon, puis di-
ité supérieure d'une tige
son extrémité inférieure:
glace qui ferme le man-
autant que possible.
e. Le manchon doit
axe: il est supporté
ur d'une couronne
facilement, par la
le manchon
ube arrivent
latérale. Les vis
antérieure
ailleurs d'une
tte sur un
auquel dans
. le man-
Il est clair
le avec le fil
culaire à l'axe

de la lunette. Pour faire rapidement les tâtonnements par lesquels on arrive à remplir cette condition, le tube qui amène l'eau dans le manchon est interrompu par une pièce en T, placée sous la main de l'observateur, et dont deux branches portent des robinets. Le premier sert à remplir d'eau le manchon, le second à le vider. On pouvait par cette disposition vérifier avant chaque série d'observations et en très-peu de temps la verticalité de la lame de glace.

Après cette vérification, on faisait couler à travers l'appareil l'eau provenant d'un réservoir de 60 litres de capacité, rempli depuis plusieurs heures, de telle sorte que cette eau fût à fort peu près à la température du laboratoire. Au bout de quelques minutes les deux thermomètres indiquaient une même température qui pouvait rester constante pendant des heures entières. On amenait alors le ménisque au trait marqué sur le tube, en enlevant peu à peu avec une pipette le liquide contenu dans le vase inférieur; et l'on s'assurait que le tube était toujours dans un état de netteté parfaite, en élevant ou abaissant la colonne capillaire par aspiration ou par compression de l'air du tube, et voyant si le ménisque revenait au même point dans les deux cas. Pour produire facilement ces changements de position du ménisque, j'avais recouvert l'extrémité supérieure du tube d'une petite cloche de verre fixée par un bouchon à la tubulure que traversait ce tube capillaire, et dans laquelle l'air pouvait être raréfié ou comprimé par l'intermédiaire d'un tube coudé en verre et d'un long tube de caoutchouc qui se terminait près de l'observateur. Cette disposition avait encore pour but d'éviter l'évaporation de l'eau qui mouille les parois du tube et l'introduction des particules de poussière qui voltigent dans l'air. En outre, elle permettait de laver très-facilement le tube, s'il en était besoin, sans déranger en rien l'appareil. Il suffisait de mettre le tube en communication, par l'intermédiaire d'un ballon et d'un tube desséchant, avec une machine pneumatique : dès les

premiers coups de piston, l'eau de la cuvette s'élançait à travers le tube capillaire, formant un jet souvent assez élevé dans la petite cloche, et, soit par son action dissolvante, soit par entraînement mécanique, elle enlevait toutes les impuretés qui pouvaient s'être introduites dans le tube. Si je voulais faire passer de l'eau chaude, j'échauffais la cuvette par un courant de vapeur; souvent aussi j'acidulais la liqueur, prenant ensuite la précaution de laver le tube à l'eau pure, jusqu'à ce que toute trace d'acide eût disparu. C'est de cette manière seulement que je suis parvenu à purifier complétement des tubes qui n'étaient pas neufs, et j'ai dû pour cela les faire traverser par plusieurs litres de liquide. L'eau qui avait traversé le tube n'y pouvait d'ailleurs rentrer à la fin de l'opération, puisqu'il suffisait de soulever la petite cloche pour la faire écouler au dehors.

Ces vérifications une fois obtenues, on amenait l'extrémité inférieure de la tige d'affleurement en contact parfait avec le liquide. Cette exactitude du contact est plus difficile à obtenir avec l'eau et les liquides qui mouillent le métal qu'avec le mercure. J'ai souvent essayé de graisser l'extrémité de la tige, mais sans succès, l'adhérence du liquide au métal ayant toujours lieu et d'une manière très-irrégulière. On a proposé pour atteindre ce but dans le cas du mercure l'emploi d'un galvanomètre très-sensible, compris dans un circuit électrique dont feraient partie le liquide et la tige métallique, de telle sorte que le courant commençant à passer lorsque la tige viendrait à toucher le liquide, le commencement de la déviation de l'aiguille indiquerait le moment où le contact est établi. Pour juger de l'exactitude de ce procédé appliqué à l'eau, je me suis servi comme points d'affleurement de la pointe d'un sphéromètre donnant aisément le millième de millimètre : j'ai toujours trouvé le procédé peu sensible, l'aiguille ne se mettant en mouvement que lorsque le contact est depuis longtemps

établi. Cette insensibilité provient de plusieurs causes, d'abord de la masse de l'aiguille qui n'obéit à l'action du courant que quelque temps après qu'elle a commencé à se faire sentir, puis surtout de la non-conductibilité de l'eau pure, qui ne permet au courant d'acquérir une intensité suffisante que lorsque la section de contact a une certaine étendue. Si l'on essaye de remédier à ce dernier inconvénient en employant une source électrique plus intense, la décomposition de l'eau ne permet plus d'obtenir des résultats constants. Je suis donc revenu au procédé le plus simple, et j'ai vu qu'en donnant au sphéromètre une pointe conique, à peine émoussée à l'extrémité et bien sèche, on peut obtenir l'affleurement à un millième de millimètre près. La nécessité d'essuyer chaque fois avec un pinceau l'extrémité de la tige d'affleurement rendrait l'emploi d'une vis très-incommode. J'ai préféré faire mouvoir cette tige au moyen d'une crémaillère très-douce, et je me suis assuré que l'affleurement ne variait pas dans ces conditions d'un centième de millimètre, limite d'exactitude que pouvait me donner mon cathétomètre.

Pour atteindre cette limite extrême de précision, j'ai dû me soumettre encore à quelques précautions. Quelque soin que le constructeur ait pu apporter à la fabrication du cathétomètre, il est à peu près impossible que l'axe de la lunette bien réglée conserve dans tous les azimuts une position exactement horizontale, à cause du jeu du manchon autour de l'axe de l'appareil; il est donc important de ne faire parcourir à la lunette dans les observations qu'un angle très-petit : cette condition se trouvait remplie dans mon appareil. De plus, lorsqu'on fait mouvoir à la main le chariot qui porte la lunette, il survient toujours dans la position de celle-ci des dérangements que l'on doit corriger avant chaque observation, en rappelant la bulle du niveau à sa position centrale. Mais ces dérangements deviennent à peine sensibles, le plus souvent nuls, si le mouvement ver-

tical est communiqué au chariot au moyen de la vis de rappel. J'ai donc, dans toutes mes observations, employé pour tige d'affleurement une baguette métallique ayant une hauteur à fort peu près égale à celle de la colonne capillaire que je voulais mesurer. Par là le mouvement vertical à donner à la lunette pour passer de sa première position à la seconde s'obtenait au moyen de la vis de rappel, et l'horizontalité du niveau se trouvait conservée. La longueur de la tige d'affleurement était d'ailleurs mesurée, presque chaque jour, avant chaque série d'observations; et jamais, grâce aux précautions que j'ai indiquées, les variations dans la mesure ne se sont élevées à plus d'un centième de millimètre.

Enfin l'évaporation de l'eau était annulée presque complétement par des lames de verre qui recouvraient la cuvette, et présentaient seulement une ouverture pour le passage de la tige d'affleurement. L'eau était renouvelée chaque jour dans le tube et dans la cuvette. J'ai toujours opéré sur de l'eau privée d'air (1).

L'appareil que je viens de décrire m'a d'abord servi pour des observations faites à la température ambiante, de sorte que dans l'intervalle d'une année j'ai pu obtenir une série très-complète de hauteurs correspondant à des températures variant de 0 à 25 degrés. Toutes ces observations ont été réunies en dix-huit groupes, comprenant chacun les hauteurs relatives à un même intervalle de 1 degré; et l'on a calculé la température moyenne et la hauteur moyenne de chaque groupe. Ce sont ces moyennes que présentent les

(1) Pour obtenir de l'eau aussi complétement purgée d'air que possible, je faisais bouillir ce liquide dans un grand ballon muni d'un tube deux fois recourbé qui venait plonger dans un second ballon plus petit, et également plein d'eau en ébullition. Lorsque les bulles de vapeur ne se dégageaient plus que par soubresauts, on enlevait le fourneau, l'eau bouillante du petit ballon remplissait complétement le plus grand, et on laissait refroidir l'appareil sur place.

deux premières colonnes du tableau suivant. Je n'ai d'ailleurs jamais fait subir aux nombres directement obtenus la correction usitée du tiers du rayon, par la raison que cette correction est fondée sur les théories reconnues fausses de Jurin et de Clairaut, et que dans les théories exactes les lois s'appliquent directement à l'ordonnée du point le plus bas du ménisque.

Diamètre du tube... $0^{mm},2346$.

TEMPÉRATURES	HAUTEURS observées	HAUTEURS calculées.	DIFFÉRENCES.	HAUTEURS calculées.	DIFFÉRENCES.
$0^{\circ},35$	$132^{mm},15$	$132^{mm},17$	+ 0,020	$132^{mm},17$	+ 0,020
1,268	131,97	131,94	— 0,030	131,93	— 0,040
2,62	131,569	131,583	+ 0,014	131,57	+ 0,001
3,61	131,34	131,33	— 0,010	131,31	— 0,030
4,32	131,145	131,140	— 0,005	131,13	— 0,015
5,587	130,82	130,81	— 0,010	130,80	— 0,020
7,50	130,28	130,31	+ 0,030	130,30	+ 0,020
8,35	130,10	130,09	— 0,010	130,07	— 0,030
13,76	128,68	128,68	0,000	128,70	+ 0,020
14,335	128,547	128,556	+ 0,009	128,56	+ 0,013
15,49	128,273	128,273	0,000	128,27	— 0,003
16,896	127,93	127,917	— 0,003	127,93	0,000
17,43	127,84	127,80	— 0,040	127,80	— 0,040
18,40	127,61	127,56	— 0,050	127,56	— 0,050
20,26	127,03	127,10	+ 0,070	127,10	+ 0,070
21,475	126,80	127,85	+ 0,050	126,80	0,000
24,417	126,09	126,13	+ 0,040	126,09	0,000
25,446	125,84	125,83	— 0,010	125,84	0,000

Si l'on construit la courbe dont les abscisses seraient les températures inscrites dans ce tableau, et les ordonnées les hauteurs correspondantes, on voit immédiatement qu'elle diffère essentiellement d'une ligne droite, les ordonnées décroissant plus rapidement de 0 à 8 degrés, qu'à des températures plus élevées. Mais dans ces deux intervalles, on peut considérer chacune des portions de la courbe comme

une ligne droite. J'ai mis cette observation à profit pour déterminer la loi empirique du phénomène.

J'ai calculé d'abord pour chacun de ces deux intervalles les coefficients d'une équation de la forme $y = ax + b$, et j'ai fait intervenir dans la détermination de a et de b toutes les observations par une méthode très-simple. Les nombres inscrits dans la 3e colonne du tableau précédent montrent l'accord parfait des résultats de l'expérience et de ceux du calcul. De 0 à 8 degrés, j'ai employé la formule

$$y = 132,265736 - 0,260553\,x;$$

et de 13 à 25 degrés

$$y = 132,0785 \quad - 0,245699\,x.$$

Ces premières formules m'ont servi à calculer les hauteurs correspondantes à 0, 5 et 15 degrés, au moyen desquelles j'ai déterminé les coefficients d'une formule parabolique : $y = a + bx + cx^2$.

Je suis ainsi arrivé à l'équation

$$y = 132,265736 - 0,2660448\,x + 0,00054918\,x^2,$$

qui représente d'une manière suffisamment exacte toutes les observations de 0 à 25 degrés. Les nombres inscrits dans la 4e colonne sont déduits de cette formule, et l'on voit que les différences entre le calcul et l'observation, tantôt positives, tantôt négatives, ne dépassent qu'une seule fois $0^{mm},05$.

Ces résultats concordent avec ceux de M. Brünner, à cette seule différence près, que le décroissement plus rapide de la hauteur, observé par ce physicien au-dessous de 4 degrés, paraît se continuer encore au-dessus. Le maximum de densité a donc sur le phénomène une influence ; mais d'autres causes interviennent qui agissent en sens inverse, de manière à la rendre à peine appréciable. Si mes expériences sont exactes, il s'ensuit encore que l'explication donnée par M. Brünner de l'accroissement rapide de la hauteur capil-

laire au-dessous de 4 degrés n'est pas suffisante, puisque cet accroissement plus marqué a déjà lieu au-dessus de cette température, et que cependant la densité du liquide ne diminue pas encore.

Au-dessus de 10 degrés, la concordance de mes résultats avec ceux de M. Brünner se rétablit. Car si l'on compare la formule qu'il a donnée,

$$h = 15,33215 - 0,0286396\,t,$$

à celle dont je me suis servi de 13 à 25 degrés, on trouve que le rapport des coefficients numériques est dans l'équation de M. Brünner 535,383, et dans la mienne 537,56. Si l'on cherche, d'après les expériences que je viens d'indiquer, la hauteur capillaire à 0 degré dans un tube de 1 millimètre de rayon, on trouve $15^{mm},5331$ au lieu de $15^{mm},33215$ qu'a obtenu M. Brünner. Mais cette concordance est loin d'avoir lieu avec les hauteurs données par Simon : car ici le produit de la hauteur capillaire par le diamètre du tube est 31,029; le tableau de Simon donne pour ce diamètre le produit beaucoup plus fort 32,375. Les hauteurs des colonnes d'eau obtenues par cet expérimentateur paraissent donc trop grandes, comme l'ont déjà fait remarquer plusieurs observateurs.

Il eût été intéressant de pousser les expériences au-dessous de 0, et l'on y parviendrait, je crois, facilement, l'eau ne se congelant qu'avec peine dans les tubes capillaires, en remplaçant le courant d'eau par un courant d'alcool refroidi. Mais je dois observer qu'aux basses températures, la viscosité de l'eau est déjà très-sensible; et que les expériences sont bien plus difficiles, partant moins exactes qu'à des températures plus élevées. Cette viscosité suffirait pour expliquer la divergence des résultats de M. Brünner et des miens. C'est pour cette raison que je n'ai jamais cherché à mesurer les hauteurs au-dessous de 0 degré, n'espérant pas pouvoir obtenir des résultats suffisamment précis.

Le même appareil pouvait aussi servir à des températures supérieures à la température ambiante, en faisant traverser l'enveloppe de la cuvette et le manchon par un courant d'eau chauffée à une température constante. Pour obtenir ce courant d'eau, j'ai interposé entre le réservoir et l'appareil un ballon de verre dans lequel l'eau entrait par un tube plongeant jusqu'au fond, et d'où elle sortait par un second tube qui ne dépassait pas la face inférieure du bouchon. Ce ballon était chauffé au moyen d'une lampe à alcool à double courant d'air. L'eau coulant très-rapidement, la température de la cuvette et du manchon s'élevait et acquérait bientôt une valeur constante, variable d'une expérience à l'autre d'après la température de l'eau du réservoir, et l'intensité de la source de chaleur. Il est bien vrai que la température du manchon était généralement un peu différente de celle de l'eau de la cuvette inférieure : mais cette différence ne dépassait jamais 1 ou 2 degrés, et j'ai fait voir que l'influence d'une pareille différence est tout à fait insensible. On aurait pu craindre encore que la température ne fût pas uniforme dans les différentes couches du manchon : je me suis assuré souvent, en enfonçant le thermomètre à une plus ou moins grande profondeur, que la variation n'était pas appréciable. En outre, j'ai toujours fait pour chaque température une double observation, l'eau coulant d'abord du vase dans le manchon, puis en sens inverse, du manchon dans l'enveloppe de la cuvette, et j'ai toujours obtenu les mêmes hauteurs dans les deux cas.

Les expériences ont été faites sur un tube différent du précédent, d'autre verre, et d'autre diamètre (0^{mm},3098), qui, ayant été employé neuf, n'a pas eu de lavages à subir. Elles n'ont pu malheureusement être entreprises qu'à une époque où la température ambiante était supérieure à 4 degrés, de sorte qu'elles ne peuvent servir à vérifier la loi aux environs du maximum de densité de l'eau. Les valeurs obtenues se laissent très-bien représenter par la formule li-

néaire :

$$y = 101^{mm},80346 - 0,184966\,x.$$

C'est ce qui résulte du tableau suivant.

TEMPÉRATURES.	HAUTEUR observée.	HAUTEUR calculée.	DIFFÉRENCE calculée-observée.
o	mm	mm	
5,73	100,729	100,744	+ 0,015
6,588	100,586	100,585	— 0,001
7,505	100,395	100,415	+ 0,020
8,57	100,224	100,218	— 0,006
9,545	99,985	100,038	+ 0,043
10,601	99,816	99,843	+ 0,027
11,625	99,510	99,650	+ 0,140
12,51	99,495	99,490	— 0,005
13,685	99,180	99,270	+ 0,090
15,45	98,945	98,945	0,000
16,45	98,790	98,760	— 0,030
17,42	98,566	98,580	+ 0,014
18,61	98,327	98,360	+ 0,033
19,326	98,229	98,229	0,000
20,38	97,964	98,034	+ 0,070
21,426	97,830	97,748	— 0,082
22,558	97,607	97,630	+ 0,023
24,59	97,220	97,250	+ 0,030
25,255	97,265	97,130	— 0,135
26,582	96,950	96,890	— 0,060
27,26	96,740	96,760	+ 0,020
28,66	96,440	96,500	+ 0,060
32,39	95,875	95,810	— 0,065
34,24	95,490	95,470	— 0,020
36,43	95,055	95,060	+ 0,005
39,376	94,540	94,520	— 0,020
45,264	93,430	93,430	0,000
51,486	92,275	92,280	+ 0,005
54,456	91,755	91,730	— 0,025
58,75	90,891	90,930	+ 0,039
61,83	90,350	90,360	+ 0,010
65,00	89,685	89,780	+ 0,095
82,27	86,085	86,470	+ 0,385

Quelques observations faites au-dessous de 4 degrés, en

refroidissant artificiellement l'eau du manchon, indiquent un accroissement de hauteur plus rapide qu'au delà de cette température : les valeurs obtenues donneraient en effet $102^{mm},058$ pour hauteur à 0 degré, au lieu de $101^{mm},803$. Mais on ne peut leur accorder beaucoup de confiance, à cause de la difficulté des observations, les lames de glace se recouvrant constamment de rosée.

Si l'on compare ces résultats à ceux de M. Brünner, et à ceux que j'ai obtenus sur le premier tube, on voit se manifester une divergence remarquable, bien que la loi générale du phénomène reste la même. En effet, tandis que le rapport des coefficients dans les deux premières formules que j'ai citées est 535 ou 537, il atteint ici la valeur 550,3. De telle sorte que le rapport qui existe entre les hauteurs des colonnes soulevées dans chacun des tubes varie avec la température. De plus la hauteur à 0 degré dans le tube de 1 millimètre de rayon serait ici $15^{mm},77$ ou $15^{mm},81$, suivant que l'on prend $101^{mm},80$ ou $102^{mm},058$ pour hauteur dans le tube de diamètre $0^{mm},3098$ valeur beaucoup plus forte que celles que nous avons déjà trouvées. Cependant ce résultat est loin encore d'atteindre celui de Simon : car le produit du diamètre par la hauteur est 31,538 ou 31,617, il serait d'après Simon un peu plus fort que 32,13.

L'examen du tableau précédent fait voir aussi qu'aux températures supérieures à 60 degrés, les divergences entre le calcul et l'observation augmentent beaucoup. Mais elles tiennent alors à ce que l'observation ne peut donner des résultats bien précis. En effet, à la difficulté d'obtenir une température constante pendant la durée de l'expérience, s'en joint une autre provenant de l'évaporation du liquide de la cuvette, qui, bien que retardée par les lames de verre qui recouvrent le vase, est encore assez rapide pour que le ménisque baisse d'une quantité sensible pendant l'expérience. De telle sorte que la hauteur inscrite au tableau ne peut représenter l'état d'équilibre parfait de la colonne

capillaire. Comment les observateurs qui m'ont précédé ont-ils pu éviter cette cause d'incertitude, et observer jusqu'à la température d'ébullition de l'eau, c'est ce que je ne puis comprendre, en l'absence d'aucune indication des précautions qu'ils ont pu prendre.

Les expériences que j'ai faites sur l'eau peuvent donc être regardées comme confirmant les résultats déjà obtenus par M. Brünner, et contredisant au contraire les assertions de Simon. Mais j'ai déjà fait observer que l'eau n'est peut-être pas le liquide le plus propre à montrer le désaccord de la théorie et de l'expérience et à en faire découvrir la cause. En effet, aux basses températures voisines du maximum de densité, l'eau présente déjà une viscosité sensible, et la théorie suppose un liquide parfait, état dont se rapprochent bien plus l'éther sulfurique et l'alcool. En second lieu, le procédé direct, à peu près seul applicable à l'eau à cause même de cette viscosité qui ne lui permet de prendre dans un tube capillaire sa position normale d'équilibre que lorsque la colonne a été soulevée et déprimée, ce procédé ne peut servir à des températures élevées. Et cependant c'est à ces hautes températures, alors que l'on se trouve pour tous les liquides dans des conditions bien mieux en harmonie avec les hypothèses de la théorie mathématique, que l'on peut trouver la vérification ou la contradiction de cette théorie.

En effet, s'il est vrai que la hauteur à laquelle un liquide s'élève dans un tube capillaire soit, à chaque température, proportionnelle à la densité du liquide, cette densité ne devenant jamais nulle, la hauteur ne sera jamais réduite à zéro, même à cette température, à laquelle le liquide se réduit complétement en vapeur, d'après les expériences de M. Cagniard-Latour : au contraire, si les résultats obtenus par les divers expérimentateurs sont exacts, si le décroissement de la hauteur est proportionnel à la température, il est clair qu'à une température suffisamment élevée, la

hauteur capillaire deviendra nulle, qu'au-dessus de cette température l'ascension se changera très-probablement en dépression.

Or cette température se déduit facilement des formules empiriques que j'ai données plus haut. Celle de M. Brünner donne pour l'eau 535°,38; celles que j'ai obtenues pour le premier tube, 537°,56, pour le second, 550°,3. Ce n'était donc pas à l'eau que je devais demander la vérification de mon induction, mais à d'autres liquides plus volatils, tels que l'éther sulfurique, le sulfure de carbone, etc. La formule que donne M. Brünner pour l'éther sulfurique,

$$h = 5^{mm},3536 - 0,028012\,t,$$

indique une hauteur nulle à la température de 191°,12, température que l'on peut facilement obtenir, et qui est inférieure à celle de la vaporisation complète de ce liquide. Mais j'ai voulu d'abord vérifier la loi du décroissement de la hauteur à des températures plus élevées que celle de l'ébullition de l'éther, limite des expériences de M. Brünner.

Dans un tube de verre de 24 millimètres de diamètre intérieur, à parois suffisamment épaisses, et fermé à une extrémité, j'ai suspendu, au moyen d'un anneau en cuivre faisant ressort contre les parois et de trois fils métalliques très-fins, un tube capillaire qui en occupait exactement l'axe. Le gros tube fut alors effilé à la lampe; j'y introduisis de l'éther sulfurique rectifié par digestion et distillation sur du chlorure de calcium, et, après avoir chassé l'air par l'ébullition du liquide, je fermai l'extrémité ouverte. L'éther formait alors dans le fond du large tube une couche de 3 centimètres environ, dans laquelle plongeait le tube capillaire.

Pour porter ce tube à différentes températures, je l'ai fixé au milieu d'un vase cubique en cuivre de 8 litres de capacité, dont deux faces opposées étaient remplacées par des lames de glace. Un thermomètre placé à côté du tube

indiquait la température de l'eau qui remplissait le vase, température que l'on faisait varier au moyen d'une lampe à alcool à plusieurs mèches, et que l'on rendait uniforme à l'aide d'un agitateur. Tout l'appareil reposait sur une planche munie de trois vis calantes, à l'aide desquelles on amenait la glace antérieure à être exactement perpendiculaire à l'axe de la lunette du cathétomètre. On s'assurait aussi, par le procédé que j'ai déjà indiqué, que le tube de verre ne produisait aucune déviation des rayons lumineux.

Chaque série d'expériences commençait par une observation faite à la température ambiante : celle-ci a très-peu varié pendant le cours de mes essais, et la concordance des premiers nombres ainsi obtenus dans chaque série servait à constater que l'état du tube n'avait point changé. On élevait ensuite progressivement la température jusqu'au degré que l'on voulait atteindre, et il était facile de la maintenir constante pendant près d'un quart d'heure. Une des difficultés signalées par M. Frankenheim dans ce mode d'expérimentation se trouve dans l'inégalité de température du tube capillaire et du liquide dans lequel il plonge. Celui-ci, en effet, s'échauffe directement au contact de l'eau du grand vase; la portion du tube qui émerge ne s'échauffe que par rayonnement. Mais le moment où la température constante du bain est devenue aussi celle du tube est indiqué ici par le tube lui-même. En effet, tant qu'il existe une petite différence de température entre le tube et le liquide dans lequel il plonge, les vapeurs d'éther viennent se condenser dans ce tube et y former, au-dessus de la colonne capillaire, des bulles qui descendent sans cesse et se reforment sans cesse au sommet. Dès que ces bulles cessent de se produire, on peut considérer la température comme uniforme. D'ailleurs, j'ai toujours pris la précaution d'arriver à la température constante de l'observation, d'abord en échauffant le vase, puis en le laissant refroidir, et d'exiger, pour les ad-

mettre, l'identité des résultats obtenus dans ces deux circonstances.

Les hauteurs mesurées par ce procédé doivent, comme je l'ai indiqué, subir une correction, due à ce que dans l'espace annulaire compris entre le large tube et le tube intérieur, le liquide s'élève par action capillaire : la différence des niveaux doit être augmentée de la hauteur à laquelle s'élève ce liquide, hauteur variable avec la température. J'ai recherché directement la valeur de cette correction : il suffisait de placer au milieu d'un vase assez large, plein d'éther sulfurique, un anneau formé d'une portion du tube qui avait servi aux expériences, et dans l'intérieur de celui-ci le tube capillaire, puis de mesurer au sphéromètre, avec les précautions que j'ai indiquées pour l'affleurement, la différence des niveaux dans l'intérieur de l'anneau et à l'extérieur. Mais l'évaporation du liquide est tellement rapide, qu'il m'a fallu employer la méthode des observations alternatives, déterminant d'abord le niveau dans le tube, puis dans le vase, et de nouveau dans le tube après le même intervalle de temps qui séparait les deux premières observations. J'ai obtenu ainsi à 20 degrés, pour moyenne de résultats qui différaient à peine d'un millième de millimètre, $0^{mm},104$. Cette correction varie avec la température. Pour déterminer cette variation, je me suis servi des résultats obtenus par M. Brünner, d'où l'on déduit qu'à 191 degrés l'élévation capillaire est nulle, fait que j'ai d'ailleurs vérifié directement, comme je l'indiquerai tout à l'heure. Il s'ensuit que le décroissement de la correction est par degrés 0,000608, qu'elle devient $0^{mm},116$ à 0 degré, et $0^{mm},055$ à 100 degrés. Après cette correction, j'ai obtenu le tableau suivant :

TEMPÉRATURES.	HAUTEURS observée.	HAUTEURS calculée.	DIFFÉRENCES.
12°,67	36,140	35,86	— 0,180
14,79	35,437	35,48	+ 0,043
15,77	25,247	35,31	+ 0,063
18,07	34,794	34,91	+ 0,116
20,03	34,504	34,56	+ 0,056
24,74	33,591	33,74	+ 0,149
27,97	33,129	33,17	+ 0,041
33,14	32,316	32,27	— 0,046
34,78	32,145	31,98	— 0,165
46,82	29,879	29,90	+ 0,021
56,42	28,233	28,18	— 0,053
69,94	25,784	25,81	+ 0,026
76,81	24,673	24,51	— 0,163
85,01	23,145	23,16	+ 0,015
87,80	22,483	22,67	+ 0,187
92,71	22,015	21,82	— 0,185
93,46	21,760	21,69	— 0,070
99,19	20,748	20,56	— 0,188

Les nombres contenus dans la troisième colonne ont été calculés par la formule linéaire

$$y = 38^{mm},0819 - 0,175436\,x,$$

qui représente assez exactement les résultats de l'expérience. On ne peut évidemment demander ici la même précision que lorsqu'on s'est servi de la méthode directe, surtout à cause de la difficulté que l'on éprouve pour déterminer le niveau du liquide dans le tube le plus large. Mais on peut néanmoins en déduire cette conséquence, que le décroissement de la hauteur capillaire, reconnu proportionnel à la température jusqu'à 35 degrés par M. Brünner, suit encore la même loi jusqu'à 100 degrés.

Mais au delà le décroissement devient plus rapide. Je n'ai pu en déterminer la loi à cause de l'extrême difficulté

que l'on éprouve à maintenir la température constante pendant la durée de l'observation. Un seul résultat, mais très-important, me conduit à cette conclusion. De la formule qui précède, on déduit que la hauteur du liquide dans le tube capillaire devient nulle à 217 degrés si la loi se soutient jusqu'à cette limite. Le tube dans lequel ont été faites les expériences précédentes n'offrait point assez de résistance pour que l'on pût impunément le porter jusqu'à cette température, à laquelle la pression intérieure devait être très-grande.

J'ai en conséquence enfermé le tube capillaire de ces expériences dans un tube de 1 centimètre de diamètre intérieur et à parois très-épaisses, avec de l'éther qui remplissait à peu près le quart de la capacité totale, puis j'ai fermé à la lampe après avoir chassé l'air. Ce tube a été placé verticalement dans une cloche renversée, pleine d'huile de lin, à côté d'un second tube semblable, mais ouvert et plein d'huile, dans lequel plongeait un thermomètre. Un double agitateur servait à établir l'uniformité de température.

A mesure que la température s'élève, on voit la colonne liquide s'abaisser rapidement dans le tube capillaire, et enfin, vers 190 ou 191 degrés, disparaître complétement. En même temps, la surface du liquide dans le large tube, d'abord concave, s'approche de plus en plus d'être plane, et le devient enfin à cette même température. Si l'on continue à chauffer, on peut apercevoir le ménisque capillaire au-dessous du niveau du liquide dans le tube extérieur; vers 198 degrés, la surface du liquide fortement convexe, semble se couvrir d'un nuage épais, et ne présente plus qu'un contour mal défini. Enfin, à 200 degrés, comme l'a observé autrefois M. Cagniard-Latour, le liquide est complétement réduit en vapeur. Si l'on abaisse alors lentement la température, le liquide réapparaît subitement, et les mêmes phénomènes se reproduisent dans l'ordre inverse.

L'expérience démontre donc que le liquide cesse de s'élever, dans le tube capillaire dont j'ai fait usage, à une température de beaucoup inférieure à celle qui résulte de la formule déduite des expériences faites entre o degré et 100 degrés, exactement égale au contraire à celle que j'ai conclue de la formule donnée par M. Brünner. Faut-il en inférer que mes observations doivent être entachées d'inexactitudes? Je ne le crois pas. Car on devra observer que les expériences de M. Brünner ont été faites entre des limites très-restreintes de température, o degré et 35 degrés, et qu'il n'est guère possible d'en déduire ce qui se passera à une température si éloignée de ces limites : de sorte que cette concordance doit être regardée comme tout à fait fortuite. En second lieu, si, admettant comme exactes les expériences que j'ai faites à la température ambiante, on cherche à en tirer la hauteur capillaire à 100 degrés, par cette condition que le décroissement soit proportionnel à la température, et que la colonne soulevée se réduise à zéro à 191 degrés, on trouve pour cette hauteur, à 100 degrés, $18^{mm},44$, au lieu de $20^{mm},54$, différence beaucoup trop grande pour qu'on puisse l'attribuer aux erreurs d'observation.

Mais, je dois le dire, j'attache beaucoup moins d'importance à la détermination de la valeur de cette température limite, qu'à la constatation du fait en lui-même, qui me semble apporter une objection décisive contre la théorie mathématique. Aussi, depuis que j'ai fait connaître cette première expérience sur l'éther sulfurique, j'ai voulu la répéter sur plusieurs autres liquides, le sulfure de carbone, l'huile de naphte, l'alcool. J'ai renfermé ces liquides dans des tubes de 2 millimètres de diamètre intérieur, en telle quantité, qu'ils occupaient à peu près le quart de la capacité totale. J'ai chauffé ces tubes dans une petite éprouvette renversée et pleine d'huile; et toujours j'ai vu qu'à mesure que la température s'élève, le ménisque devient moins con-

cave, et la surface finit même par être plane, puis devient convexe à une température voisine de celle de la volatilisation complète du liquide. Si même le tube est placé horizontalement, on voit le liquide se répandre dans toute sa longueur, et y former une couche limitée par une surface parfaitement plane. Je n'ai pu déterminer les températures auxquelles se produit ce phénomène pour les derniers liquides, n'ayant pas de thermomètre qui pût indiquer ces très-hautes températures; mais elles sont, comme je l'ai dit, voisines de celles de la volatilisation complète qu'a déterminées M. Cagniard-Latour (1), 200 degrés pour l'éther sulfurique, 259 degrés pour l'alcool, 275 degrés pour le sulfure de carbone, et une température intermédiaire entre 200 et 259 degrés pour l'huile de naphte. J'ai de plus vu se confirmer une observation faite autrefois par le même physicien, que la température de volatilisation complète d'un liquide paraît indépendante du rapport qui existe entre son volume et celui de l'espace libre dans lequel il peut se répandre.

Des diverses expériences que je viens de décrire, je crois pouvoir tirer les conclusions suivantes :

1°. La loi du décroissement de la hauteur à laquelle un liquide s'élève dans un même tube capillaire à diverses températures, est beaucoup plus rapide que ne l'indique la théorie de Laplace et de Poisson.

2°. La loi de ce décroissement semble n'être pas la même pour des tubes de différente nature, de telle sorte que le rapport des hauteurs auxquelles s'élève le même liquide dans des tubes différents, varie avec la température.

3°. La densité du liquide ne paraît avoir sur le phénomène qu'une influence secondaire : car, en premier lieu, la hauteur capillaire peut diminuer quand la densité aug-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XXI, page 181, et tome XXII, page 414.

mente, et inversement; en second lieu, et ce résultat est à mes yeux le plus important, cette hauteur peut devenir nulle, l'ascension se changer même en dépression quand le liquide a encore une densité appréciable.

Mais ce phénomène, en même temps qu'il fournit la preuve la plus décisive contre la théorie, nous conduit encore à une explication très-simple du désaccord de la théorie et de l'expérience, désaccord que jusqu'ici les physiciens ont constaté sans en chercher la cause. Je dois, pour éclairer complétement la question, remonter aux hypothèses mêmes sur lesquelles repose la théorie.

Tous les physiciens admettent avec Laplace, Gauss et Poisson que lorsqu'un liquide s'élève dans un tube dont il mouille les parois, ce liquide forme d'abord le long de ces parois elles-mêmes une couche excessivement mince, une sorte de tube liquide dans lequel s'élève ensuite la colonne capillaire. De là une conclusion immédiate : la forme du ménisque concave qui termine le liquide dépendant uniquement de l'angle que forme le dernier élément de la surface avec la paroi, et cet angle étant nul quand le liquide et la paroi sont de même nature, la forme de la surface, son rayon de courbure au point le plus bas doivent rester constants à toute température dans des tubes cylindriques suffisamment étroits, et la surface libre doit être hémisphérique.

C'est en supposant cette constance du rayon de courbure du ménisque, et en admettant d'ailleurs que l'attraction du liquide sur lui-même est proportionnelle à sa densité, que Laplace et Poisson arrivent à cette conclusion, que la hauteur capillaire est proportionnelle à la densité du liquide.

Je ferai remarquer d'abord que cette hypothèse de la proportionnalité de l'attraction du liquide sur lui-même à sa densité est très-contestable. Il est probable que l'action réciproque des éléments liquides varie non-seulement avec leur densité, mais encore avec la température. A priori, la

loi de la proportionnalité de la hauteur capillaire à la densité est donc une loi très-contestable aussi.

Mais, en outre, je viens de faire voir qu'aux diverses températures la courbure de la surface du ménisque varie, qu'elle devient d'autant plus faible que la température est plus élevée; la conséquence déduite de la constance de cette courbure ne peut donc s'accorder avec les faits.

En laissant de côté toute hypothèse, les théories s'accordent pour faire voir que l'élévation du liquide dans un tube est en raison inverse du rayon de courbure de la surface libre en son point le plus bas, celle-ci étant supposée de révolution. Dès lors, si même nous admettons la supposition de Laplace et de Poisson, il faudra du moins y apporter une correction : la hauteur variera en raison de la variation de deux éléments, la densité du liquide et le rayon de courbure du ménisque.

Appelons avec Laplace q la hauteur à o degré, q' la hauteur à une autre température, à laquelle la densité rapportée à celle du liquide à o degré est $1 - \alpha$; nous aurions si le rayon de courbure ne variait pas,

$$q' = q(1 - \alpha).$$

Mais si le rayon de courbure ρ à o degré devient ρ' à la seconde température, on aura alors

$$q' = q(1 - \alpha)\frac{\rho}{\rho'},$$

et ρ' augmentant avec la température, on voit que la hauteur capillaire doit décroître plus rapidement que la densité.

J'ai voulu encore vérifier directement cette variation de courbure du ménisque à des températures bien inférieures à celles où, comme dans les expériences décrites plus haut, le changement de forme devient évident. Dans les tubes très-étroits sur lesquels j'avais opéré, la mesure très-difficile de la flèche du ménisque n'aurait pu présenter le degré

de rigueur nécessaire. J'ai employé un tube de $4^{mm},50$ de diamètre intérieur, qui, après avoir été lavé à l'acide azotique et à l'acide sulfurique étendu, a été en partie rempli de liquide et fermé à la lampe. Je l'ai fixé verticalement dans un vase cubique en cuivre percé seulement de deux petites fenêtres opposées garnies de lames de glace à faces parallèles, rempli d'eau et presque complétement couvert par une lame opaque. Il est nécessaire en effet, pour apercevoir nettement les limites supérieure et inférieure du ménisque, d'éclairer le tube par la lumière presque parallèle et d'éviter les rayons latéraux. J'ai mesuré alors au cathétomètre la flèche du ménisque, à la température ambiante, puis à la température de l'eau en ébullition; et voici les résultats que j'ai obtenus pour l'eau, l'éther ordinaire et l'acide sulfurique successivement introduits dans le même tube et à la même hauteur :

	Eau:	Éther.	Ac. sulfurique.
	mm	mm	mm
18 degrés.........	1,955	1,80	1,80
Ébullition de l'eau..	1,87	1,60	1,73

Cette variation de la hauteur du ménisque s'observe déjà pour une variation de température de quelques degrés à partir de la température ambiante; mais la difficulté de maintenir constante la température du vase ne m'a pas permis de prendre des mesures exactes.

J'arrive à une seconde conséquence de mes observations. Les géomètres ont toujours. à l'exemple de Clairaut, considéré dans l'action du liquide sur lui-même et sur le tube quatre cas principaux.

1°. Si l'action du tube sur le liquide est nulle ou moindre que la moitié de celle du liquide sur lui-même, la surface du fluide dans le tube sera convexe, et il y aura dépression.

2°. Si cette action devient égale à la moitié de celle du liquide sur lui-même, la surface du liquide dans le tube est

plane, et il ne se produira ni élévation ni abaissement du niveau.

3°. Jusqu'à ce que l'attraction du tube sur le liquide soit devenue égale à celle du liquide sur lui-même, la théorie montre que la surface est concave, et qu'il y a ascension du fluide dans le tube.

4°. Enfin, dès que cette attraction l'emporte sur l'attraction propre du liquide, la théorie se trouve en défaut, et il devient nécessaire, pour expliquer ce qui peut se produire alors, d'admettre que le fluide en s'attachant au tube forme un tube intérieur, qui seul élève le liquide dont la surface est concave et celle d'une demi-sphère. On peut conjecturer, ajoute Laplace, que ce cas est celui de l'eau et des huiles dans les tubes de verre.

Cette conjecture est-elle exacte, s'accorde-t-elle avec les faits? Je ne le crois pas, au moins pour les températures un peu élevées; car mes observations conduisent à cette conséquence, que pour les liquides tels que l'eau, l'alcool, l'éther sulfurique, l'huile de naphte, qui s'élèvent dans les tubes de verre, l'attraction du tube sur le liquide, ordinairement plus grande que la moitié de celle du liquide sur lui-même, n'est pas égale à cette attraction, à fortiori ne lui est pas supérieure, au moins dans certaines conditions de température.

En effet, j'ai fait voir qu'à une température suffisamment élevée, variable d'ailleurs d'un liquide à un autre, probablement variable aussi suivant la nature du vase, le liquide cesse de mouiller ce vase et y forme une surface parfaitement plane : si bien qu'à ce moment l'action des parois sur le liquide est justement égale à la moitié de celle du liquide sur lui-même. A une température plus élevée, l'action du tube diminue encore, et le liquide forme une surface convexe. Mais si la température s'abaisse, la surface devient concave, le liquide monte dans un tube capillaire, et l'expérience fait voir encore que la courbure du ménisque

augmente à mesure que le liquide est plus froid. La continuité des phénomènes force donc à admettre qu'au moment où l'ascension se produit, l'attraction du tube sur le liquide est moindre que celle du liquide sur lui-même. Il me paraît donc démontré qu'à des températures suffisamment élevées, mais dont je ne puis fixer encore la limite inférieure, le liquide n'adhère plus aux parois du tube capillaire pour y former cette gaîne dont l'existence avait été généralement admise.

Cette gaîne existe-t-elle aux températures ordinaires, auxquelles les anciennes expériences ont été faites? Je le répète, mes observations ne peuvent encore décider la question. Cependant si l'on se reporte aux raisons qui ont pu forcer les géomètres à compliquer la théorie par l'hypothèse de son existence, on voit qu'il y a dès aujourd'hui les mêmes probabilités pour et contre cette supposition. Voici les principales raisons qui ont été énoncées en sa faveur.

La première est cette remarque faite depuis longtemps, qu'on n'obtient une élévation constante dans un tube capillaire qu'à la condition de mouiller d'abord les parois par aspiration du liquide. Mais cette condition de succès peut s'expliquer aussi par la nécessité d'enlever la couche d'air toujours adhérente aux parois, et d'établir le contact du liquide et du tube.

La seconde serait plus sérieuse si elle reposait sur des faits bien certains. On a observé, dit-on, que dans des tubes de même diamètre, mouillés par un liquide, celui-ci s'élève toujours à la même hauteur, quelle que soit la nature du tube, si bien que l'influence de la nature de la paroi est nulle ou insensible : résultat qui ne peut s'expliquer que par l'existence d'une couche liquide adhérente à cette paroi, et d'épaisseur plus considérable que le rayon d'activité des molécules du tube. Mais quelles sont les expériences sur lesquelles est fondée cette loi ? On cite ordinairement le nom de Hauksbée : mais à ses expériences on pourra op-

poser celles de Muschembroeck d'après lesquelles cet illustre expérimentateur a cru reconnaître une influence sensible de la paroi. On cite les expériences d'Oerstedt (1), mais elles ont été faites par un procédé analogue à celui de Simon de Metz, et, comme les expériences de ce dernier, ne peuvent être invoquées à l'appui d'une théorie établie pour des conditions tout autres. Son appareil consistait en une sorte de siphon renversé dont l'une des branches se terminait par une plaque horizontale percée d'une ouverture, et l'on déterminait la pression qu'il fallait exercer pour faire sortir le liquide par cet orifice. Il a trouvé que la pression était la même quand l'eau coulait à travers des ouvertures égales faites dans le verre et dans le cuivre amalgamé. Ce que l'on traduit ordinairement en disant que dans le verre et le cuivre amalgamé, l'eau s'élève à la même hauteur.

Et pourtant, lorsque, après avoir condamné ces procédés détournés, on cherche par quels moyens on pourrait arriver à démontrer la non-influence de la paroi, on voit bien vite que les tubes étant presque tous opaques, il est impossible d'avoir recours à la méthode directe, sauf dans le cas où les tubes seraient assez larges pour que l'élévation du liquide pût se mesurer au sphéromètre. Mais alors la grandeur absolue de l'élévation serait trop faible pour que l'on pût espérer une démonstration rigoureuse. Il est bien difficile d'ailleurs que deux tubes différents présentent exactement le même diamètre. Ce dernier inconvénient ne se présente pas dans l'emploi de deux lames parallèles, dont l'écart peut être facilement réglé par des fils métalliques et des vis de pression. Or Linck a fait connaître (2) les résultats de nombreuses observations faites sur des lames parallèles de diverse nature. Voici ceux qu'il a obtenus pour un écart des lames égal à 0,4 lignes de Paris.

(1) *Poggendorff's Annalen*, 1841, tome LIII, page 614.
(2) *Poggendorff's Annalen*, 1834, tome XXXI, page 593.

LIQUIDES.	DENSITÉ.	LAMES de verre.	LAMES de cuivre.	LAMES de zinc.
Eau distillée	1,000	12,5	13,0	13,0
Alcool rectifié	0,835	8,0	10,0	9,5
Éther sulfurique	0,755	7,0	10,0	8,5
Acide sulfurique	1,845	11,0	11,0	15,0
Acide nitrique	1,200	14,0	"	"
Acide chlorhydrique	1,115	14,0	14,0	"
Potasse caustique	1,335	8,0	10,5	8,0
Acétate de potasse	1,145	9,5	11,5	10,0

Si pour l'eau distillée la hauteur est sensiblement la même dans les trois cas, on voit que l'alcool, l'éther sulfurique, liquides qui mouillent bien plus facilement les solides, s'élèvent à des hauteurs très-différentes entre les diverses lames, et que les différences dépassent de beaucoup les erreurs possibles d'expériences.

Je ne parlerai pas d'un troisième fait qui cependant serait le plus important, mais qui aurait besoin de confirmation, savoir, qu'une goutte d'eau, d'éther sulfurique, d'alcool, placée sur une lame de verre *parfaitement nette*, plane et horizontale, s'étend d'elle-même sur toute la surface. Les conditions dans lesquelles une pareille expérience devrait être faite pour ne point laisser prise aux objections sont tellement difficiles à remplir, qu'elle me paraît irréalisable.

Quoi qu'il en soit donc de ce qui a lieu à la température ordinaire, il me paraît certain qu'à une température assez élevée l'existence d'une gaîne liquide dans les tubes capillaires doit être rejetée.

De cette manière de considérer les phénomènes capillaires découlent plusieurs conséquences que je vais examiner, et qui seront les conclusions de ce travail.

1°. L'élévation d'un même liquide dans les tubes capil-

laires dépend, toutes circonstances égales d'ailleurs, de la nature du tube.

2°. Dans un même tube, à diverses températures, la hauteur à laquelle s'élève un liquide est en raison composée de sa densité et de la courbure du ménisque : celle-ci diminue quand la température augmente, et devient nulle à une température suffisamment élevée, au delà de laquelle elle se reproduit en sens inverse. La loi de diminution de la hauteur doit nécessairement varier suivant la nature de tube, et, bien que les tubes de verre ou de cristal dans lesquels on opère aient sur le liquide des actions presque égales, on doit s'attendre à trouver des divergences dans la marche du phénomène, lorsqu'on passe d'un tube à un autre. C'est à cette cause que je rapporte le désaccord que j'ai observé entre les résultats donnés par un premier tube de verre, et ceux que j'ai obtenus ensuite avec un tube de cristal.

La loi de variation de la dépression avec la température pour les liquides qui ne mouillent pas le verre se relie alors à la loi de diminution de l'élévation capillaire et en devient une conséquence. J'ai montré, en effet, qu'à une température déterminée, un liquide cesse de mouiller le vase qui le contient, qu'au delà le liquide prend une surface convexe et se déprime. La continuité des phénomènes se trouve donc rétablie d'une manière très-simple : il suffira d'admettre que le mercure, par exemple, est déjà, aux basses températures, en présence du verre, dans ce même état que l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone, n'atteignent qu'à un degré de température très-élevé. Dès lors, la dépression, comme l'a observé M. Frankenberg, doit augmenter à mesure que la température s'élève, suivant une loi, variable d'ailleurs avec la nature du liquide et celle du tube. Il suit de là encore que ces liquides, qui ne mouillent pas les tubes, pourront les mouiller au contraire à une température suffisamment basse, et présenter ainsi, par l'action du

froid, la même série de phénomènes que présente l'éther par celle de la chaleur. Je ne connais malheureusement aucun liquide qui remplisse ces conditions de ne point mouiller le verre et de ne congeler qu'à une basse température, en conservant une mobilité suffisante.

En résumé, je crois avoir rempli le programme que je m'étais tracé, et avoir montré :

1°. Que la loi trouvée par différents observateurs, et en particulier par M. Brünner, pour le décroissement de la hauteur capillaire quand la température s'élève, est exacte, mais qu'il est impossible de la généraliser et de l'appliquer à d'autres tubes que ceux sur lesquels ont été faites les expériences;

2°. Que l'accord de la théorie mathématique et de l'expérience, qui semblait détruit par ces résultats, se reproduit, au contraire, si l'on abandonne, au moins pour les températures un peu élevées, l'hypothèse de l'existence d'une couche liquide adhérente aux parois des tubes dans lesquels s'élèvent les liquides;

3°. Que l'ascension et la dépression d'un liquide dans un tube ne sont que des cas particuliers d'un même phénomène général, qui est soumis dans ses modifications à la loi naturelle de continuité.

Je ne parlerai point ici des conséquences qui peuvent se déduire de quelques-uns des faits que j'ai observés, relativement à l'explication des phénomènes de l'état sphéroïdal. Peut-être même trouvera-t-on prématurées celles que j'ai tirées d'un si petit nombre d'observations : l'obscurité qui enveloppe encore la théorie des phénomènes que j'ai étudiés et le désir d'y jeter quelque lumière pourront, je l'espère, excuser ma témérité.

MÉMOIRE SUR LA MESURE DES INDICES DE RÉFRACTION DES GAZ;

PAR M. J. JAMIN.

La lumière qui sort d'une fente très-étroite et que l'on dirige à travers deux ouvertures rectilignes voisines, se sépare en deux faisceaux concordants qui, d'abord distincts l'un de l'autre, se superposent à une grande distance de leur origine, et font naître au lieu de leur réunion des franges d'interférence que l'on observé avec une loupe. On peut placer dans le trajet du double faisceau un double tube fermé par des glaces, et remplir de gaz chacune de ses branches : la lumière avant d'interférer traverse alors des chemins égaux avec des vitesses qui dépendent de l'état physique et de la nature des gaz, et les différences de marche des deux faisceaux sont immédiatement accusées, quelque légères qu'elles soient, par un déplacement correspondant des franges.

Si l'on construit un appareil sur cette donnée générale, il pourra évidemment servir à comparer les indices de réfraction des gaz, et à mesurer leurs variations, il atteindra une sensibilité extrême; seulement il offrira dans son emploi des difficultés nombreuses : aussi Dulong, bien qu'il connût cette méthode et qu'il lui reconnût une supériorité marquée sur toutes les autres, se contenta d'employer comme ses devanciers le prisme à gaz, qui lui paraissait incomparablement plus commode.

Depuis cette époque une partie des difficultés a disparu. MM. Soleil et Duboscq ont construit pour Arago un appareil complet qu'il n'y a plus qu'à faire marcher. Ils l'ont muni de toutes les pièces de rappel nécessaires pour le régler, ils lui ont adapté, sous le nom de *compensateur*, un système de deux lames de glaces parallèles qui reçoivent chacune l'un des deux rayons interférents, qui s'inclinent

à volonté sur la direction de la lumière, de manière à retarder ou à accélérer la vitesse de chaque rayon, et qui, pouvant transporter les franges à droite ou à gauche du spectateur, peuvent aussi les ramener à leur position initiale quand l'action des gaz interposés les a déplacées. Malgré sa sensibilité, sa commodité et ses avantages évidents, l'appareil des intelligents constructeurs est cependant resté sans emploi, parce qu'il laisse subsister des inconvénients qui ont frappé tous les yeux. Il exige en effet que les rayons interférents soient très-rapprochés, que les tubes remplis de gaz soient séparés par une cloison tellement mince, qu'il est difficile de les fermer, et qu'il est impossible de modifier la température de l'un sans agir aussitôt sur l'autre. Cette extrême proximité des deux rayons est en outre un obstacle à peu près insurmontable au jeu des lames compensatrices.

M. Billet a réussi récemment a écarter considérablement les rayons qui viennent interférer, par une modification spéciale qu'il a sommairement décrite : mais ce n'est là, suivant moi, qu'une partie des perfectionnements que réclamait cet utile instrument. Les franges qu'il produit sont serrées et très-déliées, tellement que s'il est possible de constater leur déplacement, il est beaucoup moins aisé de le mesurer; il fallait les élargir à volonté; il fallait que le compensateur dont on a fait usage, au lieu d'être un moyen empirique de détruire le déplacement des franges, devînt un appareil de mesure dont l'action pût être calculée par une formule et vérifiée par l'expérience; il fallait enfin, par quelques exemples, montrer le parti que l'on peut tirer des interférences comme moyen d'investigation. Ce sont là les questions dont je me suis occupé. Je vais décrire les modifications que j'ai apportées au système, exprimer théoriquement l'effet du compensateur et le vérifier par l'expérience, puis comme application mesurer l'indice de quelques gaz.

Je dirige à travers une fente mince verticale fixement établie A, *fig.* 1, *Pl. III,* un faisceau de rayons solaires ou, à leur défaut, la lumière d'une lampe carcel convenablement concentrée par des lentilles. Les rayons s'échappent en divergeant, traversent la chambre obscure, et rencontrent, sur la muraille opposée au volet, un miroir métallique concave G dont le diamètre a 15 centimètres et le rayon de courbure 2 mètres de longueur; l'axe du miroir est un peu incliné sur le faisceau incident, qui se réfléchit et va former en P une image verticale très-étroite et très-lumineuse : c'est celle de la fente.

Si en un point B pris sur l'axe du faisceau incident nous interposons un écran vertical opaque, il projettera sur le miroir une ombre qui le coupera en deux parties égales, et divisera le cône de rayons en deux portions qui se réfléchiront toutes deux, et qui en s'éloignant du miroir se rapprocheront l'une de l'autre jusqu'à se confondre très-exactement au foyer P. Il n'y aura à craindre aucune aberration de réfrangibilité, et celle de sphéricité n'y est pas appréciable.

Les deux portions du faisceau lumineux séparées par l'écran B peuvent, à leur arrivée sur le miroir, être aussi écartées qu'on le veut, il n'y a de limites à cet écartement que celles qui résultent de l'étendue de la surface réfléchissante. Dans mes expériences je pouvais le porter sans inconvénient jusqu'à 12 centimètres, et les rayons réfléchis venaient encore très-exactement se confondre au foyer unique P, où ils reproduisaient une bande lumineuse très-nette et très-étroite.

C'est entre le point B et le miroir que je place deux tubes métalliques destinés à contenir les gaz; ils sont cylindriques, ils ont 1 mètre de longueur, et sont fermés à leurs extrémités par des glaces parallèles coupées dans un même morceau. L'un d'eux *ab* est traversé par la première partie du faisceau lumineux, l'autre *a'b'* transmet

la seconde partie, et leur interposition, ne changeant pas la direction des faisceaux, n'empêche pas la bande lumineuse de se former au point P.

Il faut maintenant remarquer que tous les rayons sortant de la fente A sont concordants, et qu'après avoir été séparés en deux faisceaux par l'écran B, ils viennent en P reconstituer un foyer avec des vitesses concordantes, car ils ont parcouru des chemins égaux; et si les tubes interposés dans le trajet de la lumière sont bien identiques, s'ils sont remplis du même gaz, la même condition persistera, et le foyer P sera formé par la superposition de rayons dont les phases seront les mêmes. Si au contraire les deux tubes *ab* et *a'b'* contiennent des milieux dont les conditions physiques soient inégales, ils ne seront pas traversés dans le même temps par les deux faisceaux lumineux, et ceux-ci, quand ils arriveront en P, auront une différence de marche égale à celle que leur trajet dans les tubes leur aura imprimée.

Si nous suivons chacun des deux faisceaux dans leur trajet à partir de la bande lumineuse étroite P où ils se confondent, nous les voyons se séparer de nouveau; ils continuent leur route en gardant à des distances égales de P leur concordance, s'ils n'ont subi aucune perturbation dans les tubes, ou la différence de marche constante qu'ils y ont éprouvée, s'ils ont traversé des gaz inégalement réfringents.

On place dans le trajet de ces deux faisceaux divergents le double miroir de Fresnel. Le premier se réfléchit sur le miroir H, le second sur le miroir K; si l'angle de ces miroirs est convenable, les deux rayons redeviennent convergents après les réflexions qu'ils éprouvent, et ils se superposent à une certaine distance où on place une loupe L. L'expérience est analogue à celle de Fresnel; c'est encore une bande lumineuse P très-étroite, qui illumine deux miroirs inclinés, les rayons réfléchis se superposent, des

franges d'interférence se développent et la loupe les observe. Il y a toutefois cette différence capitale, que les deux faisceaux, avant de se superposer sur la bande focale P, avaient été primitivement séparés, et qu'ils avaient pu dans leur trajet, ou demeurer concordants, ou prendre des différences de marche par l'action inégale des substances placées dans les tubes : si les gaz sont identiques, les franges se voient au lieu même où elles se placeraient dans l'expérience de Fresnel ; s'ils sont inégalement réfringents, elles se sont transportées à droite ou à gauche, et leur déplacement résulte uniquement des retards inégaux produits par les gaz, il peut servir à mesurer ces retards.

La disposition que je viens de faire connaître, sans introduire une complication nouvelle dans l'expérience de Fresnel, satisfait pleinement à la première des conditions que je m'étais proposées, celle d'augmenter à volonté l'écartement des rayons qui doivent interférer. Elle se prête tout aussi bien à cette autre nécessité que j'ai indiquée d'élargir les franges autant qu'on le voudra. On sait, en effet, que les rayons interférents, réfléchis par les deux miroirs, sont dans les mêmes conditions physiques que s'ils partaient des images que la bande lumineuse P fait dans les deux miroirs H et K. Si ces deux images s'écartent l'une de l'autre, les franges se resserrent ; si elles se rapprochent, les bandes s'élargissent ; par suite, le procédé que l'on doit employer pour donner aux franges une largeur indéfiniment croissante, consistera dans la recherche d'un moyen qui rapprochera indéfiniment les images de la fente P dans les deux miroirs. Soient (*fig.* 2) A et B ces deux images, appelons d la distance de P à l'arête commune O, α l'angle des deux miroirs, et β l'angle HOP.

Les distances PO, AO, BO sont égales entre elles et à d, l'angle AOH $=$ HOP $= \beta$, et AOP $= 2\beta$; de même BOC $=$ COP $= \alpha + \beta$ et BOP $= 2(\alpha+\beta)$: par suite AOB $= 2\alpha + 2\beta - 2\beta = 2\alpha$; et enfin BOD $= \alpha$ dans le triangle isocèle

BOA, $BA = 2BO \sin\alpha = 2d \sin\alpha$. Telle est l'expression de la distance des deux images A et B; c'est cette quantité qu'il faut rendre aussi petite que possible.

On remarquera que les rayons différentiels, après avoir traversé les tubes, sont très-écartés l'un de l'autre; ils sont, par suite, très-divergents quand ils se rencontrent en P et qu'ils se prolongent pour venir tomber sur les miroirs H et K; et comme, après s'être réfléchis sur ces miroirs, ils doivent de nouveau redevenir convergents pour se superposer au foyer de la loupe, il faut que l'inclinaison des deux miroirs soit d'autant plus considérable que l'écartement primitif des rayons avait été plus grand. Il faut donc donner à α, et par suite à $\sin\alpha$, une valeur assez considérable, ce qui augmente nécessairement la distance $2d \sin\alpha$ des deux images A et B. Mais il sera toujours possible de la diminuer en donnant à d une très-petite valeur, c'est-à-dire en rapprochant l'arête des deux miroirs du foyer P. A la vérité, cette double condition de régler convenablement l'angle α et de rapprocher les deux miroirs de P, tout en faisant tomber l'un des deux faisceaux sur K et l'autre sur H, entraîne des difficultés expérimentales qu'on ne surmonte pas aisément. Mais avec des vis de rappel convenables, on peut manœuvrer délicatement les miroirs, et l'habitude que l'on prend bientôt de ces expériences en fait disparaître la complication.

J'ai pu obtenir des franges dont la largeur était égale à 2 millimètres quand la séparation des rayons différentiels était de 10 centimètres. C'est là cependant un cas limite qu'il vaut mieux ne pas atteindre, car alors l'imperfection du miroir concave commence à se faire sentir et les franges cessent d'être rectilignes; et comme le point lumineux P est pour ainsi dire en contact avec l'arête O des deux miroirs, les oscillations, et il y en a toujours, ont un effet tellement prononcé, que des mesures seraient impossibles : le moindre mouvement qui se fait dans le laboratoire ou

dans les salles voisines, les trépidations que développe le passage des voitures, même à de grandes distances, contraignent l'expérimentateur à s'arrêter. Il vaut donc mieux ne pas abuser des ressources de l'appareil.

Quand les deux tubes à gaz sont remplis de substances dont l'état physique n'est pas égal, les deux faisceaux des rayons qui les traversent ne changent pas sensiblement leur direction, mais ils cessent d'être concordants au point P de leur réunion; on voit alors les franges se transporter vers la droite ou vers la gauche de l'observateur et quelquefois même sortir du champ de vision; il devient alors nécessaire de les ramener à leur position initiale par un appareil destiné à détruire l'inégalité de leur marche : celui que j'ai adopté est le compensateur de MM. Soleil et Duboscq. Je place en B, au lieu même où j'ai précédemment supposé un écran bissecteur du faisceau total, le centre d'un cercle divisé horizontal; ce cercle porte deux alidades mobiles, indépendantes, sur lesquelles sont fixées verticalement deux lames de verre, coupées dans une même glace à faces parallèles. Quand les deux alidades sont opposées, les lames sont placées sur le prolongement l'une de l'autre, elles ne produisent aucune inégalité entre les deux faisceaux; mais quand on déplace l'une des alidades, les incidences du faisceau qui traverse la lame correspondante changent et se mesurent sur le cercle divisé, en même temps le faisceau éprouve un retard et les franges se déplacent. Nous allons calculer théoriquement ces retards.

Soient LA, *fig.* 3, un rayon incident et i l'angle d'incidence sur une lame dont l'épaisseur est e; le rayon suit la route ACE, et s'il avait été propagé dans l'air, il eût suivi la ligne droite LAD. Arrivé sur la surface normale DE, le rayon aura donc éprouvé un retard dû à la différence des temps avec lesquels il parcourt ACE et AD. Soient v et v' les vitesses de propagation dans l'air et dans le verre, $\frac{AC}{v'} + \frac{CE}{v}$ est le temps

du parcours à travers la lame, $\frac{AD}{v}$ le temps qui eût été employé dans l'air, et comme la vitesse dans l'air est plus grande que dans le verre, le premier temps est supérieur au second, et le retard éprouvé par le rayon, par l'interposition du verre, est exprimé par

$$\frac{AC}{v'} + \frac{CE}{v} - \frac{AD}{v} = t.$$

Pendant ce temps t, le même rayon parcourrait dans l'air un espace égal à vt; et si l'on multiplie par v l'équation précédente, on obtiendra ce que l'on nomme le retard de marche, ce qui veut dire que par son passage à travers la lame le rayon se trouve dans la même condition que s'il avait augmenté son trajet de vt ou de

$$AC\frac{v}{v'} + CE - AD.$$

Or on a

$$AC = \frac{e}{\cos r}, \quad AD = \frac{e}{\cos i},$$

$$CE = DC \sin i = (DB - CB) \sin i = e(\operatorname{tang} i - \operatorname{tang} r) \sin i;$$

enfin

$$\frac{v}{v'} = n = \frac{\sin i}{\sin r}:$$

on trouve en remplaçant

$$\frac{e}{\cos r}\,\frac{\sin i}{\sin r} + e \sin i(\operatorname{tang} i - \operatorname{tang} r) - \frac{e}{\cos i}.$$

Cette différence de marche s'exprime par un certain nombre m de fois la longueur d'ondulation dans l'air, et on a, en effectuant les réductions,

$$en \cos r - e \cos i = m\lambda.$$

Il est facile de voir que cette quantité croît avec l'inci-

ir d'une valeur minimum qu'elle prend quand
est

$$en - e = m'\lambda.$$

ulons maintenant calculer l'action du compen-
t admettre que l'un des faisceaux interférents
e des lames sous l'incidence normale, ce qui
le ême effet qu'une augmentation $m'\lambda$ de distance
ue, tandis que le second faisceau se transmet sous
nce i à travers une deuxième lame qui augmente
son trajet de $m\lambda$, la ence arche des deux faisceaux
est alors $(m - m')\lambda$ ou $N\lambda$, et a

$$en(\cos r - 1) - e(\cos i - 1) = N\lambda;$$

$$-\frac{\sin i}{\sin r}\sin^2\frac{r}{2} + \sin^2\frac{i}{2} = \frac{N\lambda}{2e};$$

$$-\frac{\sin\frac{i}{2}\cos\frac{i}{2}}{\sin\frac{r}{2}\cos\frac{r}{2}}\sin^2\frac{r}{2} + \sin^2\frac{i}{2} = \frac{N\lambda}{2e};$$

$$\frac{\sin\frac{i}{2}}{\cos\frac{r}{2}}\left(\sin\frac{i}{2}\cos\frac{r}{2} - \sin\frac{r}{2}\cos\frac{i}{2}\right) = \frac{N\lambda}{2e};$$

$$(1) \qquad \frac{2e\sin\frac{i}{2}\sin\left(\frac{i-r}{2}\right)}{\lambda\cos\frac{r}{2}} = N,$$

ou, sous une autre forme,

$$(2) \qquad \frac{e\sin i}{\lambda}\left(\tang\frac{i}{2} - \tang\frac{r}{2}\right) = N.$$

On pourra toujours, au moyen de ces formules, calculer le nombre N de franges dont le phénomène se sera transporté quand on connaîtra e, n et λ. Il y a cependant une autre action et une action perturbatrice du compensateur. Non-seulement le rayon qui traverse la lame inclinée se

trouve en retard, mais il a été déplacé parallèlement à lui-même : au lieu de suivre la direction AD, il se propage maintenant suivant CE, et comme un effet pareil se produit sur tous les rayons qui composent le faisceau interférent, ils ne viennent plus concourir en un foyer unique P avec ceux de l'autre faisceau qui ont traversé normalement la deuxième lame. Cet effet est loin d'être négligeable pour le cas des incidences très-grandes, et il est d'autant plus sensible qu'une des conditions de l'installation des appareils est de placer le foyer P sensiblement au contact de l'arête des deux miroirs. Cet inconvénient est heureusement facile à éviter : il suffit de remplacer le compensateur simple dont j'ai donné la description par un appareil à quatre lames de glace. Deux d'entre elles AB et A'B', *fig.* 3, sont normales à l'un des faisceaux et ne le déplacent pas ; les deux autres CD, C'D' s'inclinent d'une quantité égale, mais inverse, sur la direction du deuxième faisceau : il est dès lors évident que le déplacement latéral occasionné par CD est détruit par un déplacement égal, mais inverse, déterminé par la lame C'D' ; par suite, la formule précédente est applicable sans aucune perturbation au nouveau compensateur. Il faut seulement remarquer que la lame unique de l'appareil primitif est remplacée par deux glaces ou par une seule dont l'épaisseur est double.

Je viens de décrire en détail la disposition d'appareils que j'ai adoptée ; je vais la résumer en quelques mots. La lumière partait d'une fente verticale ; elle était séparée en deux faisceaux par l'interposition d'un écran vertical. Chacun des faisceaux rencontrait les lames opposées d'un compensateur double ; ils continuaient leur route et pénétraient dans des tubes de 1 mètre qui étaient remplis de gaz, puis se réfléchissaient sur un miroir métallique concave et venaient se réunir en un foyer commun qui avait la forme de la fente lumineuse, et qui constituait comme une origine nouvelle destinée à éclairer deux miroirs inclinés. Les deux faisceaux

e nouveau en s'éloignant de cette bande fo-
hissaient chacun sur l'un des deux miroirs, redevenaient convergents après la réflexion et donnaient des franges que l'on observait avec un oculaire positif muni à son foye 'un fil vertical. Quand les deux gaz étaient miquei et physiquement identiques, et que les deux pa s di npensateur étaient normales aux deux fais- c iges prenaient une position initiale fixe, on t le fil de la loupe sur l'une des franges centrales. On pouvait ensuite dilater, co ou changer l'un des gaz : les franges disparaissaient ; faisait mouvoir le compensateur, on les ramenait a position première, et il suffisait de mesurer le déplac it angulaire i des lames compensatrices, pour calculer la formule (1) quel était le déplacement N des franges occ onné par le changement survenu dans l'un des gaz.

La *fig.* 1 montre d'ailleurs que la loupe et le compensateur sont placés très-près l'un de l'autre, de façon que l'expérimentateur pouvait, tout en suivant de l'œil le phénomène optique, manœuvrer de la main les alidades du cercle divisé. Les franges étaient larges, leur éclat était considérable avec la lumière solaire, et même avec celle d'une lampe ; on pouvait, sans les éteindre, les regarder avec un verre rouge qui les rendait homogènes, et les observations se faisaient avec toute la précision désirable. Il n'y a à cet appareil qu'un inconvénient, mais on ne peut l'éviter : c'est que les moindres agitations du sol font osciller les franges et nuisent singulièrement à l'exactitude des mesures.

Avant d'employer à aucune recherche l'appareil précédent, il convenait de vérifier expérimentalement la formule que nous venons d'établir pour le compensateur. C'est seulement après l'avoir justifiée, que nous pourrons avoir con-
ce dans les résultats. A cet effet, on plaçait normalement
mes, on fixait l'oculaire sur une des deux franges

centrales, puis on inclinait l'une des lames de verre jusqu'à produire un déplacement de 6 franges; on mesurait l'incidence, puis on ramenait les franges à leur position primitive en faisant mouvoir la seconde lame de verre (c'était un moyen de compenser la différence de marche), puis on revenait à la première lame, dont on augmentait encore l'inclinaison jusqu'à déplacer de 6 franges les interférences. C'était en tout 12 franges déplacées par la seconde inclinaison. On continua ainsi, et jusqu'à une incidence de 38°,15, ayant produit une différence de marche égale à 258 franges. On prit plusieurs fois les mêmes mesures, et on les exécuta sur chacune des deux parties du compensateur. On s'assura qu'à la fin des expériences les appareils n'avaient éprouvé aucun déplacement.

La formule (1) exige que l'on connaisse n. On l'avait mesuré avec un petit prisme tiré de l'une des lames, et trouvé égal à 1,5280, puis l'épaisseur e que l'on avait prise au sphéromètre, et qui était égale à 1,952. L'expérience donnait le nombre des franges N, et la formule pouvait se vérifier en calculant λ, qui devait se trouver constante et égale à la longueur d'onde correspondante au verre rouge dont on se servait. Le tableau que nous inscrivons ici vérifie complétement la formule. A la vérité la valeur de λ s'y trouve un peu plus grande que celle de Fresnel; mais cela peut tenir à la différence des verres rouges employés, et c'est d'ailleurs sans importance, car il suffira dans la suite de savoir qu'en employant dans la formule les valeurs précédentes de n, e et λ, on pourra exactement calculer le nombre des franges N, et c'est tout ce qu'il faut.

$$\lambda = \frac{2e}{N} \frac{\sin\left(\frac{i}{2}\right)\sin\left(\frac{i-r}{2}\right)}{\cos\frac{r}{2}}.$$

$e = 1,952$ $n = 1,5280$.

Incidence.	N	λ
° ′		mm
10.33	18	0,0006408
14.54	36	0,0006430
18. 7	54	0,0006379
20.56	72	0,0006424
23.28	90	0,0006493
25.28	108	0,0006417
27.25	126	0,0006403
29.16	144	0,0006432
30.54	162	0,0006409
32.59	186	0,0006396
34.56	210	0,0006415
36.44	234	0,0006411
38.15	258	0,0006469

Pour appliquer cet appareil à la mesure de la vitesse de la lumière dans les gaz, on interposait entre le compensateur et le miroir deux tubes différentiels *ab* et *a′b′*, *fig.* 5; ils étaient en laiton et avaient été coupés à la même longueur de 1 mètre. Cette longueur fut vérifiée au comparateur, et fut reconnue exactement égale à celle de 1 mètre de laiton construit par Fortin. Aux extrémités, qui avaient été soigneusement rodées, on appliqua des glaces parallèles, coupées dans un même morceau, puis on les fixa extérieurement avec du mastic. On obtint ainsi des vases bien fermes et dont les longueurs étaient parfaitement égales. Quand on les interposait dans le trajet des faisceaux, ils ne déplaçaient les franges que très-faiblement.

La mesure des pressions, qui étaient toujours inférieures à 1 atmosphère, se faisait par un double manomètre différentiel. Une petite auge en fer M, pleine de mercure, était

fixée contre une planche verticale; trois tubes plongeaient dans l'auge : l'un, R, était un baromètre; les deux autres étaient ouverts aux deux bouts, et les extrémités supérieures étaient raccordées par des conduits de plomb avec les deux tubes *ab* et *a' b'*. Si la pression diminuait dans les tubes, le mercure s'élevait dans les manomètres P et Q; on mesurait au cathétomètre les niveaux mercuriels; on observait en même temps le baromètre. La différence du niveau donnait la pression des gaz, et en visant le sommet *h* d'une vis affleurante, on avait la pression barométrique.

Les tubes *ab*, *a' b'* avaient chacun une autre tubulure *a*, *a'*, communiquant avec un robinet à trois voies *c*, et ensuite avec une cloche posée sur le plateau d'une machine pneumatique. Un deuxième robinet à trois branches D ouvrait ou fermait un dernier conduit F par lequel on introduisait les gaz.

On faisait d'abord le vide dans l'appareil, puis en tournant le robinet D on introduisait le gaz sec; on répétait l'opération cinq ou six fois, après quoi on laissait rentrer définitivement le gaz, et on fermait le conduit F. Les deux tubes *ab*, *a' b'* se trouvaient alors pleins, à la pression atmosphérique du fluide qu'on avait l'intention d'étudier. On réglait l'oculaire des franges, c'est-à-dire que l'on plaçait le réticule sur une des franges centrales, après quoi l'on fermait l'un des tubes *ab* par le robinet *c*, et on diminuait un peu la pression dans le tube *a' b'* : les franges se déplaçaient, on les ramenait par le compensateur à leur position initiale, et on mesurait :

1°. Les pressions H et H' du gaz dans les deux tubes;

2°. La température;

3°. L'incidence *i* des rayons sur la lame déplacée du compensateur.

Cela suffisait pour obtenir une valeur de l'indice du gaz. On diminuait une seconde fois de 5 centimètres environ la pression dans le tube *a' b'*, on répétait les mêmes mesures et

ıit ainsi progressivement jusqu'à vider com-
tube.

intenant comment on peut calculer l'indice.
qu'il s'agisse d'abord de l'air.
I et H' les pressions dans les deux tubes, V, V'
la lumière dans les deux gaz, et représentons
fférence de marche observée; les temps em-
lumière pour parcourir la longueur E des tubes
:

,

et l'on aura

$$\frac{E}{V} - \frac{E}{V'} = \ldots$$

Cela suppose que l'air renfermé dans l'un des tubes transmette la lumière avec la même vitesse que l'air atmosphérique, ce qui sera toujours sensiblement vrai, à cause de la petitesse de $N\lambda$. En multipliant l'équation précédente par la vitesse V_1, dans le vide,

$$E\frac{V_1}{V} - E\frac{V_1}{V'} = N\lambda\frac{V_1}{V},$$

ou

$$Ek - Ek' = N\lambda k,$$

k et k' étant les indices du gaz dans les deux tubes. De cette équation on tire

$$k' = k\left(\frac{E - N\lambda}{E}\right) = k\left(1 - \frac{N\lambda}{E}\right),$$

ou

$$k'^2 - 1 = k^2\left(1 - \frac{2N\lambda}{E} + \frac{N^2\lambda^2}{E^2}\right) - 1.$$

Mais d'autre part on sait que pour un gaz pris à la même température, et sous des densités différentes d et d', on a sensiblement vérifié la loi exprimée par la formule

$$\frac{k'^2 - 1}{d'} = \frac{k^2 - 1}{d},$$

et remplaçant dans la précédente formule $k'^2 - 1$ par sa valeur, on obtient

$$d'(k^2 - 1) = d.k^2\left(1 - \frac{2\,N\lambda}{E} + \frac{N^2\lambda^2}{E^2}\right) - d;$$

d'où

$$k^2 = \frac{d' - d}{d' - d + d\left(\frac{2\,N\lambda}{E} - \frac{N^2\lambda^2}{E^2}\right)},$$

et en faisant approximativement la division

$$k^2 - 1 = \frac{2d}{d - d'}\,\frac{N\lambda}{E}.$$

Cette formule suppose que l'on connaisse $N\lambda$, ou la différence de marche existant entre les deux rayons; on ne la mesure pas, mais on fait mouvoir le compensateur jusqu'à l'annuler, et nous avions précédemment trouvé l'expression (1)

$$N\lambda = \frac{2e \sin\frac{i}{2}\sin\frac{i-r}{2}}{\cos\frac{r}{2}}.$$

On peut donc remplacer dans la formule précédente $N\lambda$ par sa valeur, et on trouvera

$$(3)\qquad k^2 - 1 = \frac{d}{d - d'}\,\frac{4e}{E}\,\frac{\sin\frac{i}{2}\sin\frac{i-r}{2}}{\cos\frac{r}{2}}.$$

On connaîtra de cette manière la puissance réfractive de l'air à une température t et à une pression H. On l'obtiendra aisément à la pression 760 et à la température 0. On a en effet

$$d = d_0\frac{H}{760\,(1 + at)},$$

$$d' = d_0\frac{H'}{760\,(1 + at)},$$

$$(k_0^2 - 1) = \frac{d_0}{d}(k^2 - 1):$$

ce qui donne

$$(4) \qquad k_0^2 - 1 = \frac{760(1 + at)}{(H - H')} \frac{4e}{E} \frac{\sin\frac{i}{2}\sin\frac{i - r}{2}}{\cos\frac{r}{2}}.$$

Telle est la formule définitive qui servira à calculer la puissance réfractive de l'air.

Pour opérer sur l'air, on a commencé par dessécher les tubes en y faisant plusieurs fois le vide et laissant ensuite rentrer de l'air qui avait traversé plusieurs tubes en U pleins de ponce sulfurique, [illegible]is on les emplissait une dernière fois jusqu'à obtenir [illegible]ion extérieure H, après quoi on opérait comme il [illegible] précédemment, c'est-à-dire que l'on faisait un vi[illegible] p[illegible]el dans l'un des tubes jusqu'à une pression H'. On ramenait les franges en faisant mouvoir le compensateur, et on mesurait l'incidence des rayons sur la lame inclinée. L'une des formules (3) ou (4) servait ensuite à calculer autant de valeurs de k que l'on avait fait de mesures. Je donne avec leur imperfection toutes les expériences que j'ai faites. La première série, la plus complète de toutes, est assez régulière, à l'exception des deux premiers nombres. La seconde est beaucoup moins satisfaisante; mais la troisième est meilleure. On voit néanmoins que la valeur de l'indice, à une température et sous une pression données, peut être considérée comme constante, ce qui justifie dans la limite de précision des appareils la loi des puissances réfractives. Dans le résumé qui suit les tableaux détaillés, on verra les valeurs de k_0, c'est-à-dire de l'indice ramené par le calcul à la température de o degré, et sous la pression 760. La moyenne de toutes ces expériences reproduit précisément la valeur trouvée par Biot et Arago.

Première série. H = 761^m,36, t = 20°.

H — H′	i	k_t
79,68	16°.46′	1,0003800
144,22	22.31	1,0002823
183,58	25. 5	1,0002778
229,22	27.19	1,0002789
264,00	29.51	1,0002776
315,40	32.27	1,0002772
358,81	34.29	1,0002771
412,12	36.45	1,0002767
463,34	38.52	1,0002777
524,32	41. 5	1,0002770
588,24	43.17	1,0002779
635,38	44.47	1,0002765
684,86	46.20	1,0002767
722,76	47.29	1,0002764
749,58	48,14	1,0002771
		1,0002771

Deuxième série. H = 760^m,78, t = 22,2.

79,88	16°.23′	1,0002666
167,60	23.54	1,0002752
213,52	26.50	1,0002708
318,06	32.18	1,0002720
		1,0002711

Troisième série. H = 760^m,07, t = 23,3.

220,56	27°. 9′	1,0002722
313,22	32. 5	1,0002720
387,34	35.29	1,0002684
468,35	38.42	1,0002718
535,68	41,12	1,0002723
606,90	43.29	1,0002706
690,24	46. 6	1,0002709
750,96	48. 4	1,0002735
		1,0002715

Résumé.

H	t	k_t	k_0	$k_0^2 - 1$
	°			
761,36	20,0	1,0002778	1,000297	1,000595
760,78	22,2	1,0002711	1,000291	1,000582
760,07	23,3	1,0002715	1,000294	1,000589
		Moyennes..	1,000294	1,000589

Quand il s'agit des autres gaz, on peut employer la méthode de comparaison qui a [illegible] i à Dulong, c'est-à-dire enfermer de l'air dans un tube [illegible] gaz à essayer dans l'autre, et diminuer la pression du [illegible] éfringent jusqu'à rendre égale la vitesse dans les deux [illegible], c'est-à-dire jusqu'à ramener les franges à leur p[illegible] initiale. Je n'ai pas employé cette méthode : j'ai [illegible] pour tous les gaz comme pour l'air, c'est-à-dire que l[illegible]x tubes recevaient le gaz que l'on voulait ét[illegible]essions inégales. Si l'on appelle v_1 la vitesse dans l'air, v et v' celles que la lumière prend dans le gaz aux pressions H et H', on a

$$\frac{E}{v} - \frac{E}{v'} = \frac{N\lambda}{v_1},$$

et en multipliant par la vitesse dans le vide,

$$Ek' - Ek' = n\lambda k_1 = N\lambda \left(\frac{k_1}{k}\right) k.$$

Le premier membre de cette équation est le même que quand il s'agit de l'air; le second n'en diffère que par le facteur $\frac{k_1}{k}$. On aura donc pour l'équation définitive

$$k_0^2 - 1 = \frac{(1 + at)\,760}{H - H'}\,\frac{4c}{E}\,\frac{k_1}{k}\,\frac{\sin\frac{i}{2}\,\sin\left(\frac{i-r}{2}\right)}{\cos\frac{r}{2}}.$$

Le rapport $\frac{k_1}{k}$ étant très-voisin de l'unité, on pourra, dans une première série de calculs, le supprimer, et, par la

méthode des approximations successives, obtenir ensuite $k_0^2 - 1$ avec toute la précision qu'on voudra.

Je me contente ici de faire connaître la moyenne de tous les résultats obtenus, mettant en regard des valeurs trouvées par moi celles que M. Biot et Arago d'une part, Dulong de l'autre, avaient primitivement obtenues.

		k_0	
		d'après Biot et Arago.	d'après Dulong.
Air atmosphérique.......	1,000294	1,000294	"
Oxygène................	1,000275	1,000280	1,000272
Hydrogène..............	1,000143	1,000142	1,000138
Acide carbonique........	1,000450	1,000449	1,000449
Protoxyde d'azote........	1,000507	"	1,000503

Il n'y a qu'une différence peu considérable entre les résultats que j'ai obtenus et ceux des précédents observateurs; il faut remarquer d'ailleurs que dans le calcul de leurs réductions, Biot et Arago employaient pour tous les gaz un coefficient de dilatation qui n'était pas exact; et Dulong, qui admettait ce coefficient égal pour tous les gaz, n'avait point à l'introduire dans ses calculs, puisque, à des températures égales, le rapport des densités de deux gaz, et par suite de leurs puissances réfractives, était considéré comme constant.

En commençant les expériences précédentes, j'avais l'espoir d'arriver à un degré de précision supérieur à celui qui avait été atteint par les physiciens qui ont déjà traité cette question. L'examen des nombres précédents, de ceux surtout qui se rapportent à l'air, a déjà montré que si la mesure de l'indice des gaz par les interférences ne le cède pas en exactitude aux méthodes déjà employées, elle ne peut certainement être vantée comme étant plus précise; et l'on

va aisément voir que le degré de sensibilité qu'elle comporte est loin d'être aussi considérable qu'on le suppose généralement.

Nous avons établi, page 297, la formule

$$k^2 = 1 + \frac{2d}{d-d'} \frac{N\lambda}{E}.$$

En extrayant approximativement la racine carrée, et remplaçant $\frac{d}{d-d'}$ par $\frac{H}{H-H'}$, on a

$$k = 1 + \frac{H}{H-H'} \frac{N\lambda}{E},$$

N représente dans cette formule le nombre des franges qui mesurent le déplacement quand le gaz passe de la pression H à la pression H'. Supposons qu'il s'agisse de l'air : k sera égal à 1,000294; quand la pression initiale H sera de 760 millimètres, on aura

$$\frac{N}{H-H'} = (k-1)\frac{E}{760 . \lambda} = \frac{0,000294 . 1000}{0,000640 . 760} = 0,604$$

Si la diminution de pression H — H' est de 1 millimètre, le nombre N est égal à 0,604, c'est-à-dire que l'on observe un déplacement qui est à peine supérieur à une demi-frange quand les tubes ont 1 mètre de longueur et que la pression augmente ou diminue de 1 millimètre. Or, à cause des difficultés de toute nature que l'on rencontre dans ces recherches, à cause surtout des trépidations des franges, on peut à peine mesurer le déplacement à une demi-frange près; c'est dire que l'appareil ne permet pas d'apprécier les changements introduits dans le gaz par une variation de pression de 1 millimètre. Dulong affirme que par son procédé il pouvait manifester la différence de déviation imprimée aux rayons qui traversaient le prisme quand la pression changeait de $\frac{1}{10}$ de millimètre. Cette variation de pression n'entraînerait pour les interférences qu'un déplacement

égal à $\frac{1}{100}$ de frange, et serait absolument inaperçue : à ce compte, ce serait le phénomène des interférences qui le céderait en exactitude à la méthode du prisme; et pour les rendre également sensibles, il serait nécessaire d'employer des longueurs de tubes égales à 10 mètres au moins. Quoi qu'il en soit, je viens de montrer que l'on pouvait compter sur la méthode précédente pour exécuter des mesures exactes, et j'espère pouvoir prouver qu'elle prend un avantage décidé sur toutes les autres quand il s'agit d'opérer sur les liquides.

NOTE SUR L'INDUCTION AXIALE;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

On se borne généralement dans les ouvrages de physique, en traitant de l'induction électrodynamique, a considérer le seul cas dans lequel ce phénomène est développé par la variation de la force magnétique, qui agit sur un circuit linéaire, ou sur une masse métallique. Cependant Faraday avait déjà dans son premier Mémoire sur l'induction, lu à la Société Royale le 24 novembre 1831, complété sa grande découverte en montrant que ce phénomène peut se développer également dans une masse métallique tournante autour d'un axe, qui est le même que celui de l'aimant inducteur.

Évidemment, dans ce cas, la distance entre l'aimant inducteur et les différents points de la masse métallique induite ne varie pas; c'est peut-être la difficulté de ramener ce cas aux autres phénomènes d'induction qui a empêché les auteurs de s'en occuper dans des ouvrages élémentaires, et c'est ce qui peut donner quelque intérêt à cette Note, dans laquelle j'ai tâché de déterminer les lois de ce cas d'induction. J'appellerai désormais dans cette Note, *induction axiale,* celle qui se développe dans une masse

métallique tournant autour de l'axe même de l'aimant ou du cylindre électrodynamique inducteur, pour signaler ainsi le caractère fondamental de ce phénomène.

L'expérience d'induction axiale que Faraday a particulièrement étudiée, et sur laquelle Weber après et dernièrement encore Faraday lui-même ont travaillé, consiste, comme on le sait, à faire tourner un aimant cylindrique autour de son axe, et à appliquer les extrémités du fil du galvanomètre l'une sur une extrémité, l'autre sur le milieu de ce cylindre, ce qui donne lieu à un courant dont l'intensité augmente avec la vitesse de rotation de l'aimant, et dont le sens dépend du nom du pôle et du sens de la rotation. Faraday a fait voir que ce phénomène s'obtient également en appliquant les extrémités du galvanomètre sur deux anneaux métalliques fixés sur l'aimant, mais isolés de l'aimant et qu'on fait communiquer entre eux par un fil métallique. Comme nous savons que la rotation d'un aimant autour de son axe ne développe pas du courant dans un circuit fermé quelconque et qu'il n'y a non plus aucune action entre cet aimant en rotation et un disque métallique suspendu, il s'ensuit, comme Faraday l'a prouvé avec l'analyse de son expérience, que le résultat est indépendant de l'état de l'aimant et que celui-ci agit comme faisant partie du *circuit induit ouvert* dont une portion est fixe et l'autre tournante autour de l'axe magnétique. J'ai déjà montré (1) que l'expérience de Faraday n'est pas la plus simple ni celle qui se prête le mieux pour analyser le phénomène de l'induction axiale. Voici une disposition qui m'a paru plus convenable. Supposons un barreau cylindrique d'acier aimanté aussi long que possible et fixé avec son axe vertical ou plutôt un cylindre de fer doux de 8 à 10 millimètres de diamètre, de 2 mètres de longueur et entouré

---

(1) *Cours spécial sur l'induction, le magnétisme de rotation, etc.*, 2e Leçon, pages 63-80.

d'une spirale dans laquelle on fait passer un courant de quelques couples ; supposons encore avoir un disque de cuivre qui peut tourner, en restant bien centré, autour du prolongement de l'axe de l'aimant. On n'a qu'à toucher avec une extrémité du galvanomètre des points placés vers le bord de ce disque tournant, et avec l'autre extrémité des points rapprochés du centre, pour obtenir le courant dû à l'induction axiale. Si le disque était fixé sur le pôle de l'aimant, ce qui ferait tourner le disque et l'aimant ensemble, les phénomènes resteraient les mêmes. Il n'y a pas de difficulté à concevoir un appareil avec lequel on peut faire tourner les deux extrémités du galvanomètre en contact du disque. On voit alors qu'il n'y a plus de courant induit si le disque et les deux extrémités du galvanomètre tournent dans le même sens et avec la même vitesse, tandis que ce courant est au *maximum* lorsque les extrémités du galvanomètre et le disque tournent en sens contraire avec la même vitesse. On aurait pu supposer, surtout en se fondant sur les résultats qu'on obtient avec le disque d'Arago, que la forme du disque aurait exercé une grande influence sur l'induction axiale. J'ai pratiqué pour cela un certain nombre d'incisions radiales sur le disque ; mais j'ai trouvé que les courants induits avaient à peu près la même intensité que lorsque le disque était continu. Ce résultat restait le même lorsque le disque était transformé en un simple anneau périphérique sur lequel s'appuyait une des extrémités du galvanomètre et qui était mis en communication par un seul fil de cuivre avec un petit disque central sur lequel s'appuyait l'autre extrémité. On peut répéter cette expérience en faisant tourner la partie radiale du circuit. On prend pour cela un disque en bois ayant une cavité au centre et une cavité circulaire concentrique; on remplit ces deux cavités de mercure, qu'on fait communiquer avec les extrémités du galvanomètre, et on pose ce disque avec son centre sur l'axe d'un électro-aimant vertical. Si l'on

fait tourner un arc métallique d'une forme quelconque, qui réunit les deux cavités remplies de mercure, on obtient les courants dus à l'induction axiale, et on trouve que ces courants ont à peu près la même intensité, soit en faisant tourner un seul fil radial, ou bien un disque métallique ayant la forme d'un couvercle dont le bord tourne dans la cavité périphérique, tandis que le centre communique par une pointe avec la cavité centrale. Il ne faut pas oublier, dans l'interprétation de ces résultats, que si les sections du disque d'Arago exercent une grande influence pour affaiblir la force par laquelle l'aimant tournant entraîne le disque ou *vice versâ*, ces sections n'influent pas sur les courants obtenus avec le disque coupé (1). Nous savons en effet que les sections suivant leur nombre changent la forme des circuits électrodynamiques induits sur le disque, ou empêchent tout à fait la production de ces circuits et doivent par conséquent affaiblir la composante tangentielle. D'un autre côté, les courants qui entrent dans le galvanomètre ne sont jamais qu'une très-petite fraction des courants qui se développent et qui se propagent dans le disque, et cette fraction augmente par l'effet des sections.

Je rappellerai encore deux expériences qui nous aideront à compléter l'analyse du phénomène de l'induction axiale. Supposons un disque de cuivre sur lequel on a tracé des cercles concentriques, et qui est posé sur le pôle d'un électro-aimant avec son centre dans l'axe magnétique. Les extrémités du galvanomètre, formées de deux longues tiges de cuivre, sont posées sur le disque. On ne trouvera jamais de courants induits en faisant frotter ces tiges dans une direction quelconque suivant les rayons du disque : au contraire, on a des courants induits si ces tiges se meuvent sur des courbes concentriques, et pour que l'effet soit nul dans ce cas, il faut faire mouvoir les deux tiges sur la même

---

(1) MATTEUCCI, *Cours spécial sur l'induction, etc.*, page 131.

courbe, dans le même sens et avec la même vitesse. Lorsque ces courbes ont un rayon différent, l'induction axiale dépend, du moins jusqu'à une certaine limite, de la différence de la vitesse des points du disque qui passent sous les extrémités du galvanomètre, et le courant induit est au *maximum* lorsque ces deux extrémités se meuvent sur la même courbe, avec la même vitesse, mais en sens contraire. On peut enfin faire une expérience d'induction axiale en prenant deux disques métalliques, préparés comme ceux d'un condensateur et en les plaçant avec leurs centres dans l'axe d'un électro-aimant : les deux extrémités du galvanomètre sont appliquées en forme de ressort sur les centres des surfaces externes des disques, ou bien soudées sur ces surfaces. En faisant tourner ces deux disques ensemble, il n'y a pas de courant induit; mais on a un courant si l'un des disques tourne autour de son centre en faisant ainsi glisser sa surface sur la surface de l'autre disque en repos, et le courant est au *maximum* si les deux disques tournent avec la même vitesse et en sens contraire. En rapprochant les résultats des expériences que nous avons décrites, on parvient à déterminer les conditions de l'induction axiale de la manière suivante; pour que l'induction axiale ait lieu, il faut que le conducteur induit soit formé de deux parties : l'une mobile et l'autre fixe, ou toutes les deux mobiles suivant des courbes concentriques à l'axe de l'aimant inducteur. Ces deux parties doivent glisser l'une sur l'autre, de manière que leurs points de contact se renouvellent sans cesse, sans que la communication entre eux soit altérée et sans qu'aucune variation arrive dans la distance absolue de tous ces points à l'axe de l'aimant : l'intensité des courants induits varie avec la vitesse relative des mouvements des deux parties du circuit.

Il nous reste maintenant à considérer la direction des courants dus à l'induction axiale. C'est Nobili qui a fait remarquer le premier la relation qui existe entre l'induction

et l'action électrodynamique qui tend à se développer entre le courant inducteur et l'induit; mais on doit à M. Lenz d'avoir généralisé cette relation à tous les cas connus d'induction. Cette relation se vérifie aussi pour l'induction axiale, et les conditions de ce phénomène que nous avons établies sont évidemment les mêmes que celles dans lesquelles l'action électrodynamique ou électromagnétique peut donner lieu à un mouvement de rotation. On peut donc déduire de cette relation la direction des courants développés dans tous les cas d'induction axiale. J'ai vérifié dernièrement l'exactitude de cette relation dans quelques cas particuliers. Ainsi, nous savons que la rotation d'une masse de mercure ou d'un conducteur électrodynamique radial augmente en allant de l'extrémité d'un cylindre électrodynamique à son milieu. L'intensité des courants induits dans un disque tournant avec son centre dans l'axe de ce cylindre varie également en allant des extrémités au milieu du cylindre. De même, on trouve avec une grande spirale électrodynamique, et d'accord avec la théorie, que la rotation d'une masse de mercure ou d'un conducteur radial dans le plan du pôle varie de sens suivant que ce conducteur est à l'intérieur ou au dehors de la spirale. Le même résultat se vérifie pour la direction des courants induits à l'intérieur ou à l'extérieur de la spirale sur un grand disque de cuivre tournant dans le plan polaire avec son centre dans l'axe de la spirale.

La constance de cette relation, qui nous fait prévoir en tous les cas la direction, la durée et la force des courants induits, est certainement très-remarquable, et on doit s'attendre à la découverte d'un phénomène plus général et plus intime qui nous en explique la signification. Peut-être on s'est trop pressé à fonder sur une hypothèse, qui ne peut pas se déduire de cette relation, une théorie mathématique de l'induction, qui est aujourd'hui reconnue comme insuffisante; puisque la formule qu'on a ainsi établie est de la

même forme générale de celle d'Ampère, on ne doit pas s'étonner de l'accord entre cette théorie et l'expérience en quelques cas particuliers.

Il nous reste à décrire un résultat qui établit pour la première fois une relation déterminée entre l'induction axiale et l'induction ordinaire. Reprenons l'expérience de l'induction axiale que nous avons décrite en dernier lieu, et qui est faite avec deux disques métalliques placés l'un sur l'autre, ayant leurs centres dans l'axe d'un électro-aimant. Il faut se représenter dans cette expérience chaque point du disque supérieur tournant, comme s'il était l'extrémité du galvanomètre tournant sur le disque inférieur immobile. Supposons maintenant que l'extrémité du galvanomètre qui frottait auparavant sur le centre du disque supérieur soit soudée sur celui-ci à une certaine distance du centre. En faisant tourner lentement le disque, on parvient à enrouler le fil du galvanomètre circulairement en contact du disque, et à l'aide d'un anneau de bois on peut retenir en position cette espèce de spirale. On conçoit facilement que le circuit est fermé par la communication de l'autre bout du galvanomètre avec le disque inférieur. L'expérience consiste à défaire promptement cette spirale en tirant le fil et en faisant tourner en même temps et dans le même sens le disque supérieur. On a alors un courant induit, dont l'intensité est notablement plus grande que celle du courant qu'on aurait eu, ou en défaisant la spirale seulement, ou en faisant tourner le disque sans défaire la spirale, ou enfin en ouvrant le circuit de l'électro-aimant, ayant laissé la spirale intacte. Pour s'expliquer cet effet, il faut admettre que le courant dû à l'induction axiale est du même sens que le courant obtenu en défaisant la spirale, c'est-à-dire dans un cas d'induction ordinaire. M. Felici (1) a complété avec une expérience rigoureuse cette conclusion, en montrant qu'on n'obtient

(1) *Nuovo Cimento*, tome I, page 325.

pas de courant induit si l'on fait décrire rapidement à une extrémité du galvanomètre en contact d'un disque métallique posé sur un électro-aimant un cercle dont le centre passe par l'axe magnétique, et si l'on oblige en même temps le fil du galvanomètre à s'enrouler sur le disque et à se superposer exactement à la courbe décrite par son extrémité.

On peut donc déduire de ces expériences, que le courant dû à l'induction axiale et produit par le mouvement circulaire d'une extrémité du circuit en contact d'une lame métallique, est exactement de la même intensité et de sens contraire que le courant qu'on obtient par un effet d'induction ordinaire, en appliquant successivement un fil conducteur sur la courbe parcourue dans le premier cas par l'extrémité du circuit. Cette conclusion établit une liaison intime entre l'induction axiale et l'induction ordinaire. Pourrait-on déduire de cela qu'entre deux éléments de deux conducteurs en contact et en présence d'une force magnétique, leur séparation *seule* a un effet inductif supérieur à celui du nouveau contact qui se rétablit un instant après? Au lieu de nous livrer à des vues hypothétiques, bornons-nous pour le moment à connaître les conditions de l'induction axiale et sa relation avec l'induction ordinaire; ce qui suffit pour faire comprendre l'importance et la généralité du phénomène qui est le sujet de cette Note, et qu'on avait presque oublié, parce qu'on ne savait pas l'embrasser sous le même principe que les faits analogues connus.

SUR LA CONSTITUTION DE L'ACIDE FULMINIQUE ET UNE NOUVELLE SÉRIE DE CORPS DÉRIVÉS DE L'ACIDE ACÉTIQUE;

PAR M. LÉON CHICHKOFF.

Après avoir établi dans un précédent travail (*Mélanges physiques et chimiques*, tome II) la formule empirique du

fulminate de mercure, qui figurait encore dans certains Cours de Chimie comme sel mercureux, j'entrepris une série de recherches pour en déduire à la fois la vraie constitution de ce corps et la grandeur de sa molécule. La première réaction qui se présenta était la décomposition de l'acide fulminique en acides isocyanurique et cyanique :

$$C^8 N^4 H^4 O^8 = C^6 N^3 H^3 O^6 + C^2 NO^2 H.$$

Deux mois après, M. Liebig publia sur le même sujet un travail dans lequel il émet une opinion toute différente de la mienne. Selon lui, l'acide isocyanurique (fulminurique) contiendrait tout le carbone et l'azote primitifs de l'acide fulminique et n'en constituerait qu'une modification isomère. Il interprète cette transformation moléculaire de la manière suivante :

$$3 C^4 N^2 H^2 O^4 = 2 C^6 N^3 H^3 O^6,$$

et la transformation de l'acide isocyanurique par l'action des chlorures alcalins sur le fulminate de mercure est, selon lui,

$$3 Cy O Hg O + 3 Cl M + 2 HO = 3 Cy O \begin{Bmatrix} 2 HO \\ MO \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} 2 Cl M + 2 Hg O \\ Cl Hg \end{Bmatrix}$$

Malgré les résultats de mes analyses, plusieurs chimistes, ayant adopté l'opinion de M. Liebig, je me vois forcé d'éclaircir la cause de cette contradiction.

En faisant agir à chaud un chlorure alcalin sur le fulminate de mercure, on observe la formation de deux corps, l'un soluble dans une grande quantité d'eau, et l'autre insoluble dans ce liquide et d'une couleur jaune clair.

M. Liebig s'est toujours servi dans cette réaction de dissolutions très-étendues de chlorures alcalins, et n'a probablement obtenu le premier corps qu'en dissolution, car il n'en fait pas une seule fois mention dans son Mémoire.

Ce corps, qui, en se déposant d'une solution concentrée,

présente une ressemblance frappante avec le lait récemment coagulé, n'est autre chose, comme on le verra plus loin, qu'une combinaison de l'isocyanurate alcalin formé avec l'oxyde de mercure. Quant au précipité jaune, obtenu dans le traitement du fulminate de mercure par un chlorure alcalin, M. Liebig le considère tantôt comme de l'oxyde de mercure, tantôt comme un chloramidure de mercure :

$$(NH^2 Hg\ 2 HgO, Cl Hg).$$

J'ai déjà démontré dans mon premier travail que ce corps contenant les éléments C, N, Cl, Hg, H, O (1), ne peut être ni l'un ni l'autre.

En voici les preuves :

En soumettant le précipité jaune à la distillation sèche, on obtient toujours une quantité de carbonate ammonique considérable.

Traité par une dissolution bouillante de potasse caustique, ce précipité jaune ne dégage pas traces d'ammoniaque.

Une dissolution de sulfure de potassium donne lieu à ce dégagement même à froid.

Une dissolution d'iodure de potassium, bouillie avec le précipité, dégage aussi de l'ammoniaque, et la liqueur filtrée fait effervescence avec les acides, après quelques instants.

Pour plus de détails sur ce corps, je dois renvoyer à mon premier travail.

En opérant la décomposition du fulminate de mercure par un chlorure alcalin, on observe d'abord la formation

(1)

C.....	2,0			
N.....	3,1			
Cl....	9,22	9,0		
Hg....	82,71	82,44	18,54	83,62
H.....	"			
O.....	"			

d'un précipité gris-verdâtre; ce n'est qu'à la suite d'une ébullition assez prolongée qu'on voit apparaître le corps jaune qui, par conséquent, n'est qu'un produit secondaire et dont l'analyse, vu son insolubilité et son état amorphe, ne saurait facilement conduire à l'établissement d'une formule.

Sans vouloir établir la formule rationnelle de ce corps, j'insiste néanmoins sur ce fait, que les éléments de l'acide cyanique, formé par dédoublement de l'acide fulminique, ont concouru à sa formation.

En remplaçant dans les mêmes circonstances le chlorure alcalin par un iodure, cette formation d'acide cyanique devient encore plus évidente. On sait que dans ce cas il se forme un précipité brun mêlé d'iodure rouge de mercure.

La liqueur filtrée fait, après quelques instants, effervescence avec les acides et contient un sel ammoniacal à la suite de ce traitement. Si, au lieu d'ajouter un acide, on concentre d'abord la liqueur, il se dégage de l'ammoniaque et le liquide qui reste après la cristallisation de l'isocyanurate fait fortement effervescence avec les acides, sans qu'il y ait formation d'un sel ammoniacal. Ainsi il ne reste plus de doute sur la formation de l'acide cyanique.

Cet acide, qui lorsqu'on emploie un chlorure se retrouve dans le précipité, entre partiellement en dissolution, sous forme de cyanate, dans le cas de l'emploi d'un iodure, par suite de l'action dissolvante de ce dernier sur le précipité formé.

Le précipité jaune, ne faisant point effervescence avec les acides, n'est donc point un carbonate, mais un chloramidure de mercure, à la formation duquel a concouru l'acide cyanique au lieu de l'ammoniaque.

Le dédoublement de l'acide fulminique en acides isocyanurique et cyanique une fois établi, je passe à l'examen de l'acide isocyanurique.

On sait que cet acide et tous ses dérivés, portés à une

certaine température, s'enflamment et fusent à la manière de tous les corps nitrés.

Attribuant cette propriété à l'analogie de l'acide isocyanurique avec les corps nitrés, je me mis à la recherche de preuves à l'appui de cette supposition. Comme l'hydrogène sulfuré et l'acétate ferreux, dans leur action sur l'acide isocyanurique, ne donnaient aucun résultat, j'essayai d'autres réactions et parvins à constater dans ce corps la présence du groupe NO^4.

L'acide isocyanurique, de même que les isocyanurates, mis en contact avec l'hydrogène naissant, l'absorbent complétement. En introduisant une lame de zinc dans une dissolution concentrée d'acide isocyanurique et en chauffant légèrement la liqueur, il se manifeste une réaction violente; la liqueur s'échauffe spontanément à un tel degré, que souvent toute la masse est projetée hors du vase par la vapeur d'eau formée.

On constate le même phénomène en traitant un isocyanurate quelconque par le zinc, en présence d'un acide minéral. La dissolution d'un isocyanurate mis en contact dans un vase poreux en porcelaine dégourdie avec le platine d'une pile de Grove, présente la même réaction; il y a une forte élévation de température et formation de nouveaux produits qui ne présentent plus la propriété des corps nitrés quand on les chauffe.

Mais comme les corps ainsi produits n'étaient pas faciles à isoler, il me restait à essayer l'action de l'hypochlorite de chaux sur l'acide isocyanurique, car on sait que dans le cas d'un corps nitré, on observe toujours la formation de la chloropicrine sous l'action de ce réactif.

En effet, ayant mêlé quelques grains d'isocyanurate de soude avec un excès d'hypochlorite de chaux, et introduit rapidement le mélange dans une cornue, j'observai bientôt une réaction très-vive. La masse s'échauffa considérable-[illegible], et, par une distillation spontanée, j'obtins dans le

récipient deux couches de liquides. La couche supérieure était de l'eau ; la seconde lavée et séchée par le chlorure de calcium, présenta toutes les propriétés de la chloropicrine.

Une détermination de chlore me donna 64,88 pour 100; la formule $C^2NO^4Cl^3$ en exige 65,06.

Je dois au conseil de M. Kékulé l'emploi de l'hypochlorite de chaux dans cette réaction.

La formation d'un corps nitré, comme la chloropicrine, jointe aux autres propriétés mentionnées, ne laisse, selon moi, aucun doute sur l'analogie de l'acide isocyanurique et partant de l'acide fulminique avec les corps nitrés.

A toutes ces preuves on peut ajouter encore ce fait, qu'en analysant les isocyanurates par la calcination avec la chaux sodée, on n'obtient, sous forme d'ammoniaque, que les deux tiers de l'azote, le reste se dégage à l'état gazeux comme dans tous les corps nitrés.

En mettant en évidence le groupe NO^4, on aurait pour l'acide isocyanurique la formule

$$C^6N^2H^3(NO^4)O^2,$$

et pour l'acide fulminique, qui, d'après ce qui précède, n'en diffère que par 1 équivalent d'acide cyanique,

$$CyO^2H.C^6N^2H^3(NO^4)O^2.$$

On sait qu'en chauffant l'isocyanurate de potassium, on obtient, après la déflagration, le cyanate de ce métal, et qu'en traitant de la même manière l'isocyanurate d'ammoniaque, on obtient l'urée.

La formation de ces deux derniers corps, jointe à l'action des acides et des alcalins sur les isocyanurates, action qui donne toujours lieu à de l'acide carbonique et de l'ammoniaque, me conduisit à mettre en évidence 1 équivalent d'acide cyanique parmi les éléments de l'acide isocyanurique lui-même, qui serait ainsi

$$CyO^2H.C^4H^2(NO^4)N.$$

Par addition, on obtient donc pour la formule de l'acide fulminique

$$(CyO^2H)^2 C^4H^2(NO^4)N.$$

D'ailleurs, la préexistence du groupe acide cyanique dans le fulminate de mercure explique aisément la formation d'une masse de cyanate de potassium, quand on soumet le fulminate à l'action de la potasse caustique.

L'action de l'hydrogène sulfuré sur le fulminate double d'ammonium et de cuivre, qui, selon Gladstone, donne lieu à une production si facile d'urée, ne laisse aucun doute à cet égard.

Comme le groupe $C^4H^2(NO^4)N$ n'est autre chose que l'acétonitryle mononitré, c'est-à-dire de l'ammoniaque où les trois hydrogènes sont remplacés par le radical tribasique $C^4H^2(NO^4)$, l'acide fulminique aurait pour type le biuret, dont la composition est précisément $(CyO^2H)^2NH^3$, tandis que l'acide isocyanurique dériverait par le même mode de substitution de l'urée

$$CyO^2H, NH^3,$$

et ne serait par conséquent qu'une urée composée.

L'acétonitryle mononitré m'ayant encore été inconnu, je n'ai pu appuyer mes suppositions par la voie de la synthèse et j'ai dû recourir aux décompositions propres à mettre en évidence la préexistence du groupe acétonitryle mentionné.

Dans ce but, autant que pour voir si les 2 équivalents d'hydrogène non remplaçables dans l'acide isocyanurique par les métaux, ne pourraient être remplacés par le groupe NO^4, j'essayai l'action d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique sur l'acide isocyanurique.

Les résultats que j'obtins confirmèrent pleinement mes suppositions, car d'un côté j'obtins les produits de la décomposition de l'acide cyanique, savoir : l'acide carbonique et l'ammoniaque, et de l'autre le groupe mononitré se transforma en un corps trinitré par le remplacement des deux

autres équivalents d'hydrogène par le groupe NO^4 :

$$\left.\begin{matrix} C^2O^2HN \\ C^4H^2NO^4N \end{matrix}\right\} + 2\left\{\begin{matrix} NO^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = C^2O^4 + NH^3 + H^2O^2 + C^4(NO^4)^3N.$$

Je dois ajouter que pendant toute la réaction il ne se dégage pas traces de vapeurs rutilantes, ce qui prouve que l'acide carbonique est obtenu non par oxydation, mais par décomposition de l'acide cyanique, par suite de la fixation de 1 équivalent d'eau, sous l'influence d'un acide concentré.

La meilleure manière d'effectuer cette décomposition est la suivante :

On commence par préparer un mélange de volumes égaux d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré. Quand le mélange s'est refroidi, on le verse dans un petit matras auquel on adapte un tube abducteur, qui, à son tour, plonge dans un second matras à moitié rempli d'eau. Le mélange ne doit occuper que la moitié environ du matras. L'appareil étant ainsi disposé, on commence à introduire l'isocyanurate, préalablement réduit en poudre fine, par petites portions pour éviter une réaction trop énergique.

Chaque fois qu'on introduit une partie de la substance, on débouche le flacon, et après l'avoir refermé, on le secoue fortement. Bientôt la masse commence à s'échauffer; il y a dégagement d'acide carbonique, formation d'ammoniaque qui reste dans la liqueur acide, et production d'un liquide volatil qui se rassemble en couche huileuse à la surface du mélange. Une quantité assez considérable de ce corps est entraînée par le courant d'acide carbonique et vient se dissoudre dans l'eau du second flacon, qu'il colore fortement en jaune.

On continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait introduit, selon la quantité du mélange acide, environ une dizaine de grammes d'isocyanurate, puis on ajoute de l'acide sulfurique pour faire monter la couche huileuse dans le col du matras. Ce dernier est plongé dans l'eau chaude jusqu'à ce que le li-

quide inférieur se soit complétement éclairci. Quand le dégagement de l'acide carbonique a complétement cessé, on refroidit le matras dans l'eau froide et on enlève la masse supérieure, qui s'est solidifiée, du liquide inférieur. On étale ensuite le corps obtenu sur une pierre poreuse pendant quelques instants, et quand les acides sont absorbés, on le lave à l'eau, additionnée vers la fin d'une petite quantité de carbonate de soude. Il est bon de faire fondre à la fin le corps dans l'eau distillée et de l'y laisser refroidir. Il suffit pour cela de placer le vase pendant quelques instants dans l'eau chaude. Après le refroidissement, on retire la masse solidifiée, on la sèche promptement et avec soin entre du papier joseph, et sans trop presser puisque le corps est un peu collant.

Pour le purifier complétement, on l'introduit avec quelques morceaux de chlorure de calcium dans une cornue et on le distille dans un courant d'air sec, à une température d'environ 60 degrés centigrades. Le corps vient se condenser dans le col de la cornue sous forme d'une masse cristalline blanche.

Si pendant la préparation du corps la température n'a pas dépassé 50 degrés centigrades et si l'on a opéré rapidement, on en obtient environ les deux tiers du poids de l'isocyanurate de soude employé.

Le corps ainsi obtenu est une substance blanche, presque cassante à la température ordinaire, et devenant molle par une faible élévation de température.

A 41°,6 la substance fond en restant incolore; si l'on élève la température jusqu'à 60 degrés, le liquide devient de plus en plus foncé sans se décomposer. Ce changement de couleur du corps avec la température est probablement une propriété due au groupe NO^4 qu'il renferme. Au delà de 60 degrés, on voit se dégager des vapeurs rouges, et le corps paraît se décomposer en partie. Un morceau du corps, de la grosseur d'un petit pois, placé au fond d'une éprou-

vette et chauffé subitement jusqu'à 220 degrés produit une très-forte détonation, avec production d'une flamme bleue.

A une température moins élevée, la détonation n'a plus lieu, mais le corps se décompose subitement en dégageant une masse de vapeurs rouge foncé, dont l'odeur rappelle celle du cyanogène.

Il est à remarquer que dans ces essais, malgré les détonations très-fortes, l'éprouvette ne se trouve jamais brisée. A l'approche d'un corps en ignition, la substance s'enflamme et brûle tranquillement avec une grande flamme blanche. La densité de ce corps est plus grande que celle de l'eau, et moindre que celle de l'acide sulfurique, car il nage à la surface de ce dernier. Dans cet état, il peut être allumé comme le camphre sur l'eau. La substance n'explosionne point par le choc, ni par la pression. Elle se dissout dans l'éther absolu sans se décomposer. L'eau froide n'agit que lentement en se colorant en jaune et en dégageant de l'acide carbonique. L'alcool dissout le corps en le décomposant.

L'analyse de ce corps a présenté bien des difficultés à cause de sa grande volatilité à la température ordinaire et de sa décomposition avec explosion à des températures plus élevées. J'ai surmonté ces obstacles de la manière suivante : J'ai commencé par peser un petit tube contenant un peu d'oxyde de cuivre ; après l'introduction de la substance, j'ai fait une seconde pesée et j'ai fini par remplir le tube complétement d'oxyde de cuivre. Après avoir bouché le tube, je l'ai plongé dans l'eau à 50 degrés pour faire fondre la substance et l'imprégner d'oxyde de cuivre dans toute sa masse.

La couche d'oxyde de cuivre, qui a été assez grande, a servi de bouchon et a empêché toute perte de matière. Il est inutile d'ajouter que dans toutes ces opérations le tube doit être soigneusement bouché.

Le tube ainsi préparé fut introduit dans le tube à com-

bustion, et l'analyse a été continuée de la manière ordinaire.

Des trois dosages suivants du carbone et de l'hydrogène, le troisième seulement a été fait avec la substance purifiée par sublimation; dans les deux autres, j'ai employé la substance séchée entre des doubles de papier joseph.

I. $0^{gr},7175$ de la substance ont donné 0,374 d'acide carbonique et 0,024 d'eau.

II. $0^{gr},8270$ ont donné 0,42 d'acide carbonique et 0,027 d'eau.

III. $0^{gr},645$ ont donné 0,3215 d'acide carbonique et 0,008 d'eau.

Dans une détermination relative de l'azote j'obtins sur 125,2 volumes d'acide carbonique 128,7 volumes d'azote, ou, en centièmes :

	Calculé.	I.	II.	III.
C^4.....	13,63	14,21	13,78	13,51
H^0.....	»	0,36	0,36	0,13
N^4.....	31,81	»	»	32,20
O^{12}.....	54,54	»	»	»

La substance aurait donc pour formule

$$C^4N^4O^{12}$$

soit

$$NC^4(NO^4)^3,$$

ce qui n'est antre chose que l'acétonitryle trinitré.

Pour vérifier cette manière d'envisager le corps, j'en ai fait dériver quelques autres produits.

Ainsi, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré sec dans l'éther anhydre, tenant en dissolution le corps en question, j'obtins un abondant dépôt de soufre mêlé d'un corps cristallin. Je séparai ce dernier du soufre par l'eau bouillante, et en évaporant la liqueur filtrée j'obtins une belle substance cristallisée en aiguilles incolores d'un grand éclat, solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther.

Porté à une température élevée, ce corps présente la propriété générale des corps nitrés, de se décomposer avec déflagration, ce qui prouve qu'une partie seulement des groupes NO^4 a été réduite.

L'analyse de ce corps me donna les résultats suivants :

I. $0^{gr},5903$ de substance donnèrent 0,3535 d'acide carbonique et 0,1625 d'eau.

II. $0^{gr},753$ donnèrent 0,461 d'acide carbonique et 0,199 d'eau.

III. $0^{gr},5355$ donnèrent $167^{cc},5$ d'azote sous la pression de 762,8 et à la température de 14 degrés centigrades.

En centièmes on a :

	Calculé.	I.	II.
C^4.......	16,21	16,33	16,69
H^4.......	2,70	3,05	2,98
N^4.......	37,83	36,92	»
O^8.......	43,24	»	»

Ainsi la formule est

$$C^4H^4N^4O^8 \quad \text{ou} \quad C^4(NO^4)^2(NH^4)N.$$

D'après la réaction ordinaire de l'hydrogène sulfuré sur les corps nitrés, on devrait obtenir un corps renfermant 2 équivalents d'hydrogène de moins, savoir :

$$C^4(NO^4)^2(NH^2)N.$$

Dans ce cas, 1 équivalent d'hydrogène sulfuré H^2S^2 de plus serait entré en réaction pour compléter une molécule d'ammonium aux dépens de son hydrogène.

En comparant la formule de ce corps avec le nitryle nitré, nous voyons qu'ils appartiennent tous deux au même type :

$$Cy.C^2X^3,$$
$$Cy.C^2X^2Am.$$

où les symboles X et Am représentent respectivement les groupes NO^4 et NH^4.

Il est remarquable de voir que ce dernier corps CyC^2X^2Am est également un peu volatil à la température de 100 degrés. J'ai remarqué ce fait en séchant le corps pour l'analyse. En trois jours, la substance a perdu 22 pour 100 de son poids, en continuant toujours à diminuer sans éprouver la moindre décomposition.

A la température ordinaire, la potasse caustique n'exerce aucune action sur ce corps; mais en chauffant on obtient une grande quantité d'ammoniaque, et la liqueur refroidie laisse déposer un beau sel cristallisé d'un acide nouveau. Pour que cette réaction réussisse, il est indispensable de prendre la dissolution potassique d'une certaine concentration, car autrement il y a décomposition totale du corps.

En remplaçant la potasse par l'oxyde d'argent, on le voit se dissoudre dans la dissolution bouillante du corps CyC^2X^2Am, et la liqueur filtrée laisse déposer en abondance, par le refroidissement, un beau sel extrêmement explosif à une haute température.

Un dosage de l'argent contenu dans ce sel a donné les nombres suivants :

1gr,0595 de substance traitée par l'acide chlorhydrique ont fourni 0,5183 de chlorure d'argent, ce qui correspond à 36,63 pour 100 d'argent.

Une seconde analyse de la même substance a donné 36,50 pour 100 d'argent.

En admettant qu'il y ait dans cette réaction fixation de 2 équivalents d'eau $2H^2O^2$, comme l'exige le type nitryle, on aurait la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4X^2Am \\ NH^3Ag \end{matrix}\right\} O^4,$$

c'est-à-dire un sel d'argent-ammonium d'un acide dérivé de l'acide acétique par le même mode de substitution, par

lequel le corps précédent lui-même est dérivé de l'acétonitryle (1).

Cette formule exige, en effet, 37,11 pour 100 d'argent.

J'espère pouvoir présenter prochainement les résultats du dosage des autres éléments contenus dans ce corps remarquable.

En chauffant le trinitro-acétonitryle avec une dissolution aqueuse de potasse caustique, on observe une réaction très-vive; il ne se dégage pas trace d'ammoniaque, et, après le refroidissement, on obtient un beau sel cristallisé, d'une couleur jaune, plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. On obtient un sel analogue en employant une dissolution aqueuse d'ammoniaque.

Ces deux corps sont d'une grande instabilité, ils se décomposent avec dégagement de gaz, même sous l'eau. A l'état sec, le premier décrépite avec une telle force, qu'il y a projection de matière à une très-grande distance. En secouant le vase on favorise la décrépitation, qui se continue encore pendant quelque temps.

Malgré le dosage du potassium que j'ai fait dans le premier de ces composés, je n'ai, jusqu'à présent, aucune idée arrêtée sur ces corps.

1gr,459 du sel de potasse, traité par l'acide sulfurique, ont donné 0,704 de sulfate, ce qui correspond à 21,65 pour 100 de potassium.

En ajoutant de l'azotate d'argent à la dissolution ammoniacale du trinitro-acétonitryle, on obtient un précipité jaune, assez soluble dans l'eau chaude et cristallisant par refroidissement sous forme d'aiguilles jaunes assez grandes. Conservé dans l'obscurité, ce corps est assez stable.

D'après l'analyse suivante, on peut conclure que ce corps est un sel double contenant de l'azotate d'ammoniaque en

(1) On plutôt (C^2O^4), $C^2(NO^4)^3$ $(NH^4, NH^3 Aq)$.

combinaison avec un sel d'argent-ammonium, où l'acide anhydre serait le trinitro-acétonitryle employé.

En effet :

1gr,0125 de substance ont donné 0,1685 d'acide carbonique et 0,2303 d'eau.

0gr,9402 ont donné 205 centimètres cubes d'azote à la température de 19 degrés centigrades et à la pression de 760 millimètres.

1gr,0085 de substance ont donné 0,476 de chlorure d'argent.

Ce qui correspond en centièmes à :

C^4........	4,05	4,53
H^{14}........	2,36	2,52
N^{10}........	23,64	24,95
Ag^2........	36,45	35,39
O^{14}........	35,13	»

On aurait donc un corps de la composition suivante :

$$C^4X^3NAg^2O^2(NH^3)^2 + 2NO^6Am.$$

Quoiqu'il y ait de légères différences entre les nombres fournis par l'expérience et le calcul, elles n'ont guère d'influence dans le choix de la formule, et je crois que la précédente est assez vraisemblable. Du reste j'attribue la perte commise dans la détermination de l'argent à l'action dissolvante qu'exercent les sels ammoniacaux sur le chlorure d'argent.

L'éther anhydre saturé d'ammoniaque mis en contact avec le trinitro-acétonitryle donne immédiatement naissance à un corps jaune, insoluble dans l'éther. La réaction est accompagnée d'un grand développement de chaleur.

L'alcool dissout la matière formée, et par évaporation on obtient de longues aiguilles jaunes très-déliquescentes.

D'après mes idées sur la constitution de l'acide fulminique, cette substance pourrait être une combinaison du nitryle employé avec deux équivalents d'ammoniaque.

Malheureusement les quantités insuffisantes que je pos-

sédais de tous ces corps ne m'ont pas permis de les étudier d'une manière plus complète.

En faisant agir la potasse caustique sur le trinitro-acétonitryle, j'espérais obtenir un dégagement d'ammoniaque et, comme résultat, le trinitro-acétate de potasse; mais, comme dans ce cas il ne se dégageait pas d'ammoniaque, j'ai étudié l'action de l'eau sur le corps précédent, et j'obtins les résultats suivants :

Le nitryle mentionné, mis en contact avec l'eau, colore ce liquide en jaune en se décomposant lentement et en dégageant peu à peu de l'acide carbonique. Si on chauffe ensemble les deux corps, une grande partie du trinitro-acétonitryle est entraînée par les vapeurs d'eau; il se manifeste une réaction énergique et un grand dégagement de chaleur. Finalement on obtient une liqueur jaune foncé, qui, par l'évaporation à 100 degrés, laisse un corps jaune, très-bien cristallisé et assez stable du moins pendant quelques jours. Une quantité assez considérable est toujours entraînée par les vapeurs d'eau pendant l'évaporation. Le corps ainsi obtenu est peu soluble dans l'éther, un peu plus soluble dans l'alcool absolu à la température ordinaire et très-soluble dans ce dernier liquide à la température de l'ébullition. On obtient ce corps sous forme de beaux cristaux, soit par refroidissement d'une dissolution alcoolique, soit par évaporation d'une dissolution aqueuse.

Ces cristaux semblent appartenir au système du prisme oblique symétrique. Le corps n'est pas volatil sans décomposition; son analyse me conduit à lui assigner la composition d'un dérivé de l'hydrure de méthyle par substitution de 3 atomes d'hydrogène par trois fois le groupe NO^4 et du quatrième atome d'hydrogène par le groupe ammonium, soit

$$C^2X^3Am.$$

En effet :

1°. $0^{gr},651$ de la substance ont donné 0,173 d'acide carbonique et 0,144 d'eau.

2°. $0^{gr},6145$ ont donné 0,1775 d'acide carbonique et 0,137 d'eau.

3°. $0^{gr},412$ ont donné 0,1024 d'acide carbonique et 0,0875 d'eau.

$0^{gr},543$ de la substance brûlée par l'oxyde de cuivre ont donné $173^{cc},8$ d'azote à la température de 8°,5 et sous la pression de $755^{m},7 - 73^{m},3 = 682^{m},4$.

En centièmes on a donc :

	Calculé.	I.	II.	III.
C^2.......	7,14	7,23	7,87	6,77
H^4.......	2,38	2,45	2,47	2,35
N^4.......	33,33	34,51	»	»
O^{12}......	57,16	»	»	»

En tenant compte du dégagement d'acide carbonique, qui accompagne la formation de ce corps, on arrive à la réaction suivante :

$$C^2N, C^2X^3 + H^4O^4 = C^2O^4 + C^2X^3Am,$$

où les produits de décomposition du second membre sont tout à fait analogues à ceux du dédoublement de l'acide acétique en C^2O^4 et C^2H^3, H sous l'influence des acides et des bases.

En dissolvant le trinitro-acétonitryle à l'aide d'une douce chaleur dans l'alcool concentré, le liquide se colore fortement en jaune, et laisse bientôt déposer des cristaux dont l'analyse a démontré l'identité avec la substance précédente :

$$C^2X^3, NH^4 \quad \text{ou} \quad C^2X^3Am.$$

En étendant les eaux mères alcooliques d'une assez grande quantité d'eau, on voit se précipiter un liquide éthéré très-peu soluble dans l'eau et très-soluble dans l'éther. Pendant toute la durée de la réaction de l'alcool sur le trinitro-acétonitryle il n'y a pas dégagement d'acide carbonique ; ce dernier concourant probablement à la forma-

tion de ce liquide, dont la composition m'est encore inconnue, mais qui pourrait bien être une combinaison d'acide carbonique anhydre avec un équivalent du trinitro-méthylure d'ammonium, soit

$$(C^2O^4)^2, C^2X^3, NH^4.$$

Je base cette supposition, assez vague du reste, sur l'analogie qui pourrait exister dans ce cas avec la combinaison connue sous le nom d'acide disulfométholique

$$(S^2O^6)^2 C^2H^3, H.$$

Quant à la formation du même corps par l'action de l'alcool et de l'eau, j'attribue cette particularité à la petite quantité d'eau que pouvait contenir l'alcool et qui suffirait pour produire cette décomposition.

Comme le trinitro-acétonitryle est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool, on conçoit que dans ce dernier cas la réaction se produise plus facilement. En traitant à froid le trinitrométhylure d'ammonium par la potasse caustique, on n'aperçoit aucun dégagement d'ammoniaque. En chauffant, il se dégage une grande quantité de ce gaz, et si la potasse était d'une concentration convenable, on obtient après le refroidissement un sel jaune très-bien cristallisé, peu soluble dans l'eau froide et très-soluble dans l'eau chaude. Avec une dissolution étendue de potasse, on ne réussit pas à obtenir ce corps : la liqueur se décolore et on y trouve une grande quantité de carbonate.

Ce sel cristallisé commence également à se décomposer dans quelques jours en dégageant un gaz. En faisant réagir l'acide sulfurique concentré sur le trinitrométhylure d'ammonium, on voit aussitôt des gouttes huileuses incolores monter à la surface du liquide, et dans la liqueur on constate la formation d'un sel d'ammonium.

Les gouttes huileuses se solidifient peu à peu et donnent une masse blanche fusible par la simple chaleur de la main.

Comme cette même substance s'obtient par le traitement de tous les corps jaunes dérivés du trinitro-acétonitryle, je crois pouvoir tirer la conclusion que ce corps a pour composition

$$(S^2O^6)^2 C^2X^3 H.$$

En effet, l'eau le décompose en acide sulfurique et en une substance jaune. Si cette supposition venait à se réaliser, la décomposition du corps précédent par l'acide sulfurique pourrait être exprimée par l'équation suivante :

$$C^2X^3NH^4 + 3S^2O^8H^2 = S^2O^8(NH^4, H) + (S^2O^6)^2C^2X^3, H + 2H^2O^2.$$

Mon but principal dans tout ce travail ayant été d'expliquer la constitution des acides fulminique et isocyanurique, et la matière que j'avais à ma disposition ayant été insuffisante, je me suis borné à étudier plus particulièrement les corps qui devaient servir de points d'appui à ma théorie sur les fulminates.

Comme je ne crois pas pouvoir bientôt revenir à l'étude de toute cette série de corps, j'ai cru devoir publier les faits tels que j'ai pu les observer et sous la forme où je les conçois d'après certaines analogies.

La formation du trinitro-acétonitryle par l'action d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique sur l'acide isocyanurique me conduisit à étudier l'action de l'acide sulfurique seul sur la même substance. J'espérais ainsi obtenir le mononitro-acétonitryle.

En effet, en mettant un isocyanurate en contact avec l'acide sulfurique concentré, on observe d'abord un échauffement assez considérable ; bientôt il se produit une effervescence, et si l'on recueille les gaz, on y trouve, outre l'acide carbonique, un gaz inabsorbable par une dissolution de potasse caustique. Ce gaz rappelle l'odeur du cyanogène, et brûle avec une flamme bleue. En faisant traverser au gaz une dissolution d'acétate ferreux, celle-ci se colore

bientôt fortement en rouge foncé. La liqueur sulfurique renferme un sel ammoniacal nouvellement formé.

Revenant à la constitution de l'acide fulminique, je crois que l'on peut enfin en déterminer le véritable équivalent, au moyen des réactions assez nombreuses que nous possédons. Sa formule empirique est C^2NO^2H; or, comme l'acide est bibasique et qu'il renferme le groupe NO^4, on se voit forcé de doubler cette formule, ce qui donne

$$C^4N(NO^4)H^2.$$

Cette formule a déjà été proposée par M. Gerhardt dans son *Précis de chimie organique*.

Je crois avoir démontré par mes expériences que cette formule doit encore être doublée, pour pouvoir exprimer toutes les réactions de l'acide fulminique.

En effet, on distingue facilement dans ce corps trois groupes réunis dans une seule molécule, dont deux sont l'acide cyanique CyO^2H, et le troisième le mononitro-acétonitryle $NC^4H^2(NO^4)$. En somme on a donc

$$C^8N^4H^4O^8,$$

c'est-à-dire précisément le double de $C^4N^2H^2O^4$. En admettant dans la formule précédente le groupe NO^4 tout formé, on aurait

$$C^8N^3H^4(NO^4)O^4,$$

ce qui signifie que l'acide fulminique contient pour ainsi dire deux groupes d'oxygène différents, dont l'un appartient au groupe NO^4, et dont l'autre d'origine différente appartient aux deux équivalents de l'acide cyanique. La réaction connue de Gladstone vient à l'appui de cette supposition.

En effet, on sait qu'en faisant réagir l'hydrogène sulfuré sur un fulminate double d'ammonium et de cuivre, on obtient deux produits différents, qui sont l'acide sulfocyanique et l'urée.

En doublant l'équivalent ordinaire de l'acide fulminique,

ou, ce qui revient au même, en l'exprimant par la formule

$$(C^2O^2NH)^2NC^4H^2(NO^4),$$

on aura pour le sel double mentionné la formule

$$(CyO^2Am)^2\ NO^4Cu^2(NO^4).$$

En mettant ce corps en présence de l'hydrogène sulfuré, on s'attendrait à observer la réaction habituelle de ce corps sur les substances nitrées. On sait que dans cette réaction 3 équivalents d'hydrogène sulfuré $3\,H^2S^2$ sont décomposés : il y a dépôt de soufre, et le groupe NO^4 est remplacé par le groupe NH^2, avec formation de 2 équivalents d'eau : $2\,H^2O^2$.

D'après cela on devrait obtenir ici les produits suivants : 2 équivalents d'urée, un dépôt de soufre et une substance ayant pour composition

$$NC^4Cu^2(NH^2).$$

Mais, au lieu d'obtenir ce dernier corps, on observe la formation de l'acide sulfocyanhydrique et un dépôt de sulfure de cuivre. Cette dernière réaction tient probablement à une décomposition secondaire, produite sous l'influence du soufre. En effet, le corps $NC^4Cu^2NH^2$, qui devrait se former, se transforme en présence de 6 équivalents de soufre en

$$Cu^2S^2 \quad \text{et} \quad 2\,CyS^2H.$$

La réaction serait donc très-nette, et ne ferait aucunement exception à la manière dont se comportent ordinairement les corps nitrés sous l'action de l'hydrogène sulfuré.

Pour mieux faire ressortir la chose, je vais représenter la réaction de Gladstone en me servant des formules ancienne et nouvelle de l'acide fulminique :

$$1^o.\ (Cy\underline{O^2}Am)^2NC^4Cu^2(\underline{NO^4}) + 3\,H^2S^2 = 2\,Cy\underline{O^2}Am + 2\,CyS^2H + Cu^2S^2 + 2\,H^2\underline{O^2}.$$

$$2^o.\ C^4N(AmCu)NO^4 + 3\,HS = CyO^2Am + CyS^2H + CuS + H^2O^2.$$

Les quantités impaires des sulfures d'hydrogène et de cuivre, qui figurent dans la seconde équation, suffisent pour nous tenter à la doubler.

On vient ensuite à se demander pourquoi les deux moitiés de l'oxygène du groupe NO^4 se comportent d'une manière toute différente dans cette réaction; l'une restant intacte dans l'urée, l'autre étant remplacée par le soufre. N'est-ce point la même raison qui nous fait doubler les formules des acides bibasiques et qui, ayant porté les chimistes à employer la formule $C^4N^2H^2O^4$ pour l'acide fulminique, doit les conduire à doubler une seconde fois cette formule pour rester conséquents à eux-mêmes? D'ailleurs, l'isomérie des acides fulminique et cyanique n'est que purement accidentelle ; car si l'acide fulminique, au lieu de contenir un seul groupe NO^4, soit

$$(CyO^2H)^2NC^4H^2(NO^4),$$

contenait deux ou même trois fois ce groupe

$$(CyO^2H)^2NC^4H^2(NO^4)^2 \quad \text{ou} \quad (CyO^2H)^2NC^4(NO^4)^3,$$

jamais chimiste n'aurait songé à considérer cet acide comme un polymère de l'acide cyanique.

En effet, la somme des éléments dans les trois cas serait :

1°. $C^8N^4H^4O^8$,

2°. $C^8N^5H^3O^{12}$,

3°. $C^8N^6H^2O^{16}$,

et dans les deux derniers toute isomérie avec l'acide cyanique disparaîtrait. Quant à la possibilité d'un acide fulminique des deux dernières compositions, elle est suffisamment justifiée par la découverte du trinitro-acétonitryle. J'insiste d'autant plus sur ce sujet, qu'il répugne ordinairement, malgré toutes les analogies, de doubler les formules des corps auxquelles on s'est habitué.

J'ajouterai encore les faits suivants à l'appui de ce qui précède :

1°. L'acide fulminique se décompose en deux corps contenant incontestablement, l'un 6 équivalents de carbone, l'autre 2 équivalents. Ces corps sont les acides isocyanurique et cyanique.

2°. Sous l'influence de l'acide sulfurique d'une certaine concentration, l'acide fulminique se décompose en acides carbonique et oxalique, et en ammoniaque. On sait que l'acide oxalique s'obtient dans ce cas sous la forme de sel mercureux $C^4O^8Hg^4$, contenant presque toute la quantité du métal renfermé dans le fulminate employé, et par suite la moitié du carbone de ce dernier. Or, comme l'acide oxalique a pour formule $C^4H^2O^8$, il est évident que l'acide fulminique doit contenir un nombre double d'équivalents de carbone.

L'ammoniaque et les 2 équivalents d'acide carbonique $2(C^2O^4)$ proviendraient dans ce cas des 2 équivalents d'acide cyanique, que je distingue dans la composition de l'acide fulminique.

3°. La réaction mentionnée de Gladstone et l'indivisibilité de la formule

$$(CyO^2H)^2\underline{NC^4H^2X}$$

où $X = NO^4$.

4°. Les deux combinaisons du fulminate de mercure avec l'eau et l'iodure de potassium, dont la composition est

$$C^8N^4Hg^4O^8 + H^2O^2$$

et

$$C^8N^4Hg^4O^8 + IK.$$

Cette dernière substance se compose à la longue en iodure rouge de mercure et en un sel cristallin très-explosif. J'ai même réussi à séparer ces deux corps par lévigation; mais, comme la quantité obtenue était très-petite, je n'ai pu en faire l'analyse. Il se pourrait bien que ce corps ait pour composition $C^8N^4(Hg^3K)O^8$, ce qui ne saurait avoir lieu d'après l'ancienne formule.

Dans tous les cas, il est naturellement facile de se tirer d'affaire en faisant intervenir dans les réactions, comme on dit, 2 équivalents d'acide fulminique. Mais ne vaudrait-il pas autant de doubler une fois pour toutes la formule de cet acide ?

D'ailleurs, comme nous l'avons déja indiqué, la polymérie des acides fulminique et cyanique n'est qu'apparente et purement accidentelle, puisque l'origine des 8 atomes de carbone dans l'acide fulminique est tout autre que celle de $(Cy\,O^2H)^4$.

La formule que j'ai déduite pour l'acide fulminique explique également pourquoi dans certains fulminates la moitié du métal se comporte dans la double décomposition d'une manière différente de l'autre moitié. En effet, l'acide fulminique renferme en tout 4 atomes d'hydrogène dont 2 appartiennent à l'acide cyanique, tandis que les 2 autres se rapportent au groupe acétique NC^4H^2X.

Les deux premiers sont évidemment plus facilement remplaçables par les métaux que les derniers.

L'acide isocyanurique ne contenant qu'une seule molécule d'acide cyanique est, comme on le sait, monobasique. Mais en faisant bouillir un isocyanurate alcalin avec l'oxyde de mercure, on voit ce dernier se dissoudre en grande quantité, et après le refroidissement toute la liqueur se prend en une masse caséeuse par suite de la formation d'un corps assez soluble dans l'eau froide. On obtient cette substance soit directement, soit par la réaction d'un chlorure alcalin sur le fulminate de mercure.

Je ne suis pas parvenu à faire recristalliser ce corps sans qu'il se décompose, ce qui ne m'a pas encore permis de l'analyser.

La formule la plus simple qu'on pourrait assigner à ce corps est

$$C^6N^3NaH^2O^6 + Hg^2O^2.$$

Il est remarquable de voir que la dissolution de ce corps

précipite point le mercure en présence d'une lame de cuivre, et qu'elle donne avec le chlorure ammonique un précipité qui n'est autre chose que le précipité blanc $ClNH^2Hg^2$. De cette manière, on parvient à précipiter tout le mercure, et si l'on a eu soin de ne pas employer un excès de sel ammonique, on régénère l'isocyanurate primitif. Cette dernière précaution est nécessitée par la solubilité du précipité dans les sels ammoniacaux.

D'après cela, il est à prévoir que, si l'on parvenait un jour à combiner l'acide isocyanurique avec 1 équivalent d'acide cyanique, l'acide fulminique, ainsi formé, serait un acide bibasique, tout comme l'acide isocyanurique est monobasique, ce qui signifie que, dans l'acide fulminique, il n'y a que 2 équivalents d'hydrogène directement remplaçables par les métaux, tandis que les deux autres ne le sont que dans certaines conditions. Ces 2 derniers équivalents d'hydrogène une fois remplacés par les métaux, on obtient des composés qui renferment les métaux dans un état analogue à celui du fer dans le cyanure jaune de potassium.

La comparaison des acides fulminique et trigénique fait ressortir une parfaite analogie autant dans leur composition que dans leur formation. L'acide trigénique $(CyO^2H)^2$ $NH^2C^4H^3$ est au type biuret : $(CyO^2H)^2NH^3$, ce que la base de M. Natanson : $NH^2C^4H^3$ est à l'ammoniaque, c'est-à-dire qu'en remplaçant dans le biuret un hydrogène de l'ammoniaque par le radical monobasique C^4H^3, on a l'acide trigénique.

Outre ce dernier corps et la base de Natanson, l'aldéhyde $\left\{\begin{matrix} C^4H^3 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$ et le corps C^4H^3Cl renferment le même radical monobasique C^4H^3.

L'acide acétique et l'acétonitryle renferment le même radical, mais à la place de 3 équivalents d'hydrogène, comme l'indiquent les notations suivantes :

Type eau.	Acide acétique
$\left.\begin{matrix} H^3 \\ H \end{matrix}\right\} O^4.$	$\left.\begin{matrix} C^4H^3 \\ H \end{matrix}\right\} O^4.$
Type ammoniaque.	Acétonitryle.
NH^3.	$N.C^4H^3$.

Ainsi le même radical devenant tantôt monobasique, tantôt tribasique, donnerait lieu à la formation de corps tout à fait différents. On rencontre le même fait en chimie inorganique où un métal, par l'addition d'une nouvelle quantité d'oxygène ou de chlore, devient apte à remplacer des quantités d'hydrogène toutes différentes.

En tout cas, il ne s'agit point ici d'analogies vagues, mais de faits positifs, puisque l'existence de l'acétonitryle et de la base de Natanson est bien prouvée.

En résumé, nous avons donc deux séries de corps, l'une renfermant le radical monobasique C^4H^3, et l'autre contenant le même radical, devenu tribasique, à la place des trois hydrogène. Ainsi,

Radical monobasique C^4H^3.

Aldéhyde.	$\left.\begin{matrix} C^4H^3 \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$
Chlorure de ce radical..........	C^4H^3Cl.
Amidure ou base de Natanson....	$NH^2C^4H^3$.
Acide trigénique.	$(CyO^2H)^2NH^2C^4H^3$.

Radical tribasique C^4H^3.

Acide acétique.	$\left.\begin{matrix} C^4H^3 \\ H \end{matrix}\right\} O^4.$
Chlorure du radical.	$C^4H^3Cl^3$.
Acétonitryle.	NC^4H^3.
Trinitro-acétonitryle.	$NC^4(NO^4)^3$.
Mononitro-acétonitryle.........	$NC^4H^2(NO^4)^2$?
Acide isocyanurique.	$CyO^2H, NC^4H^2(NO^4)$.
Acide fulminique..............	$(CyO^2H)^2, NC^4H^2(NO^4)$.

En passant à la formation des acides trigénique et fulminique, on observe les analogies suivantes :

On sait que l'acide trigénique se forme par l'action de 3 équivalents d'acide cyanique sur 1 équivalent d'aldéhyde :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left\{\begin{matrix} C^2O^2NH \\ C^2O^2NH \\ C^2O^2NH \end{matrix}\right\} = C^2O^4 + \left\{\begin{matrix} C^4H^3(NH) \\ C^2O^2NH \\ C^2O^2NH \end{matrix}\right\}$$

Aldéhyde. Acide trigénique.

Selon moi, l'acide fulminique se forme d'après une réaction analogue :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^2(NO^4) \\ H \end{matrix}\right\} O^4 + \left\{\begin{matrix} C^2O^2NH \\ C^2O^2NH \\ C^2O^2NH \end{matrix}\right\} = C^2O^4 + H^2O^2 + \left\{\begin{matrix} C^4H^2(NO^4)N \\ C^2O^2NH \\ C^2O^2NH \end{matrix}\right\}$$

Acide nitro-acétique. Acide fulminique.

Il y aurait donc dans l'action de l'alcool sur l'acide nitrique à distinguer les réactions suivantes :

1°. Formation des acides acétique et azoteux ;

2°. Formation d'acide nitro-acétique;

3°. Formation d'acide cyanique;

4°. Réaction entre les deux derniers corps, conformément à l'équation précédente.

La formation d'acides acétique, azoteux et nitro-acétique n'a pas besoin d'être prouvée. Quant à la possibilité de la production de l'acide cyanique par la réaction de l'alcool sur l'acide nitreux, on sait que les chimistes exprimaient par l'équation suivante :

$$C^4H^6O^2 + 2NO^3 = 2CyO^2H + 2H^2O^2,$$

la formation de l'acide fulminique qui n'était pour eux que de l'acide cyanique doublé; ce que j'admets n'est donc pas chose nouvelle.

Selon moi, la formation de l'acide cyanique, dans ce cas, est due à la réduction de l'acide azoteux à la fois par le carbone et l'hydrogène de l'alcool. D'ailleurs, la présence

de l'acide cyanhydrique dans les produits de l'action de l'alcool sur l'acide nitrique est un fait constaté.

Enfin, la meilleure preuve de cette possibilité nous est fournie par la présence du groupe acide cyanique dans les acides fulminique et isocyanurique, comme je viens de le prouver.

Il ne reste donc qu'à démontrer, par synthèse, la réaction de l'acide cyanique sur l'acide nitro-acétique; mais comme ce dernier corps n'est pas encore connu, je me propose d'étudier prochainement l'action de l'acide cyanique sur les acides acétique et monochloracétique. Dans le dernier cas, il doit se produire un acide de la composition $(CyO^2H)^2NC^4H^2Cl$, c'est-à-dire de l'acide fulminique, où le chlore remplace le groupe NO^4.

Je termine ce Mémoire en exposant un procédé dont j'ai souvent fait usage dans le cours de mes recherches, pour peser sans danger le fulminate de mercure.

Deux terribles explosions m'ont appris que le dessèchement du fulminate de mercure est une opération des plus dangereuses. J'attribue ces explosions à une décrépitation qui a lieu dans les cristaux du fulminate de mercure à une température voisine de 100 degrés. On peut facilement s'en convaincre toutes les fois qu'on met le fulminate en présence d'une liqueur échauffée; car on entend un bruit analogue à celui qui se produit dans la décrépitation du sel marin. Parfois l'échauffement peut même donner lieu à une inflammation partielle du fulminate sous l'eau.

Pour me dispenser de dessécher le fulminate de mercure avant de le peser, j'ai déterminé une fois pour toutes la densité de ce corps. L'expérience faite à la température de 14 degrés centigrades m'a fourni le nombre suivant, 4,4018, qui permet de peser le fulminate de mercure sous l'eau et d'en déduire le poids à l'état sec.

Pour opérer la pesée, je me sers d'un petit flacon dont le col porte un trait servant d'index. Cela posé, soient V le vo-

lume du flacon jusqu'à l'index, p son poids quand il est vide, P' le poids de l'eau distillée contenue dans le volume V, et enfin P la somme des poids du flacon, de l'eau et du fulminate de mercure; il est facile de déduire le poids x du fulminate de mercure employé, en se servant de l'équation suivante :

$$V = \frac{P'}{v} = \frac{X}{r'} + \frac{P - p - x}{r},$$

où r et r' sont les densités respectives de l'eau et du fulminate de mercure.

On en déduit

$$P'r' = Xr + (P - p)r' - xr',$$

d'où

$$x = \frac{r'(P - P' - p)}{r' - r}.$$

J'ajouterai que le mercure fulminant, cristallisé dans l'eau, sous forme d'aiguilles soyeuses, peut être séché sans danger au bain-marie, puisqu'il ne possède plus la propriété de décrépiter.

SUR QUELQUES RÉGULARITÉS DANS LES POINTS D'ÉBULLITION DES COMBINAISONS ORGANIQUES;

PAR M. HERMANN KOPP.

§ I. — La comparaison des points d'ébullition de quelques composés organiques m'avait porté à admettre dès 1841 que, pour des combinaisons analogues, à la même différence des formules correspond souvent la même différence des points d'ébullition. Les recherches nombreuses auxquelles je me suis livré depuis ont confirmé cette proposition dont la vérité a été contestée par quelques savants, tandis que par d'autres sa portée a été exagérée. Comme dans ces derniers temps le nombre des combinaisons pour

lesquelles le point d'ébullition a été déterminé, a considérablement augmenté, il m'a paru utile de revenir sur les régularités qui ont lieu pour cette propriété si importante. Dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVI, pages 2 et 330, j'ai publié un Mémoire auquel je renvoie pour ce qui concerne la littérature et l'historique de ce point de doctrine. Dans ce Mémoire, j'ai discuté la question de savoir dans quelle étendue les régularités dans les points d'ébullition ont lieu. J'y ai cité tous les résultats des observations, souvent si discordants, qui m'étaient connus et qui peuvent faire juger aussi bien de l'existence de ces régularités, que de la confiance que l'on peut accorder aux déterminations expérimentales des points d'ébullition en général. Ce sont les résultats principaux contenus dans ce Mémoire que je vais communiquer, et si l'espace dont je peux disposer ici ne me permet pas de citer toutes les données expérimentales qui me sont connues, je crois néanmoins pouvoir espérer que l'on trouvera suffisantes les preuves que j'emprunte à l'expérience. Je ne choisirai pas, parmi les combinaisons ou les observations que je pourrais citer, celles qui sont plus ou moins en concordance avec les régularités dont je vais parler: il m'importe autant de connaître et de faire connaître les cas où ces régularités ne se montrent pas que de démontrer dans quels cas elles paraissent exister.

L'accord entre les nombres observés et ceux qui sont demandés par les régularités admises, n'est souvent qu'approximatif. Les nombres observés dans beaucoup de cas ne peuvent pas être regardés comme moins exacts que les nombres déduits des considérations théoriques, et ces derniers nombres ne doivent pas être substitués aux premiers. Il y a plus : ces régularités ne se montrent pas d'une manière tout à fait générale; pour quelques séries de combinaisons, on observe la même régularité (la même différence des points d'ébullition correspondante à une cer-

taine différence des formules) ; pour d'autres séries on trouve d'autres valeurs numériques pour les différences des points d'ébullition correspondantes à la même différence des formules. Mais même avec ces restrictions, l'étude de ces régularités, dont l'existence ne saurait plus être niée, paraît avoir non-seulement un intérêt théorique, mais aussi une certaine importance pratique pour la chimie, en permettant de prédire, au moins approximativement, le point d'ébullition de beaucoup de combinaisons, et même de formuler des déductions concernant leur constitution.

§ II. — Pour toutes les substances qui appartiennent aux séries des alcools $C^n H^{n+2} O^2$, des acides correspondants $C^n H^n O^4$ et des éthers $C^n H^n O^4$ qui résultent de la conjugaison de ces alcools et de ces acides, les points d'ébullition montrent une régularité très-simple. C'était pour ces combinaisons que j'avais remarqué pour la première fois des régularités dans les points d'ébullition. Ce que j'avais écrit sur cette matière il y a longtemps, se trouve confirmé par les déterminations plus récentes. Voici les propositions que j'avais émises :

1°. *Un alcool contenant* $x\, C^2 H^2$ *de plus ou de moins dans sa formule que l'alcool éthylique* $C^4 H^6 O^2$, *bout à une température supérieure ou inférieure de* $x \times 19°$, *au point d'ébullition de l'alcool éthylique ;*

2°. *Le point d'ébullition d'un acide* $C^n H^n O^4$ *est supérieur de* 40 *degrés au point d'ébullition de l'alcool correspondant* $C^n H^{n+2} O^2$;

3°. *Le point d'ébullition d'un éther* $C^n H^n O^4$ *est inférieur de* 82 *degrés au point d'ébullition de l'acide isomère* $C^n H^n O^4$.

Ces propositions permettent de calculer les points d'ébullition d'un nombre considérable de combinaisons. Les tableaux suivants font voir qu'il existe un accord remarquable entre les nombres ainsi obtenus et ceux qui sont le résultat

des observations directes. Le point d'ébullition de l'alcool, que des observations nombreuses et concordantes ont fixé à 78 degrés, a servi de point de départ pour le calcul des autres points d'ébullition.

Points d'ébullition calculés.

ALCOOLS $C^nH^{n+2}O^2$.		ACIDES $C^nH^nO^4$.		ÉTHERS $C^nH^nO^4$.	
$C^2H^4O^2$...	59°	$C^2H^2O^4$..	99°	"	"
$C^4H^6O^2$...	78	$C^4H^4O^4$..	118	$C^4H^4O^4$..	36°
$C^6H^8O^2$...	97	$C^6H^6O^4$..	137	$C^6H^6O^4$..	55
$C^8H^{10}O^2$...	116	$C^8H^8O^4$..	156	$C^8H^8O^4$..	74
$C^{10}H^{12}O^2$...	135	$C^{10}H^{10}O^4$..	175	$C^{10}H^{10}O^4$..	93
$C^{12}H^{14}O^2$...	154	$C^{12}H^{12}O^4$..	194	$C^{12}H^{12}O^4$..	112
$C^{14}H^{16}O^2$...	173	$C^{14}H^{14}O^4$..	213	$C^{14}H^{14}O^4$..	131
$C^{16}H^{18}O^2$...	192	$C^{16}H^{16}O^4$..	232	$C^{16}H^{16}O^4$..	150
$C^{18}H^{20}O^2$...	211	$C^{18}H^{18}O^4$..	251	$C^{18}H^{18}O^4$..	169
$C^{20}H^{22}O^2$ ..	230	$C^{20}H^{20}O^4$..	270	$C^{20}H^{20}O^4$..	188
$C^{22}H^{24}O^2$...	249	$C^{22}H^{22}O^4$..	289	$C^{22}H^{22}O^4$..	207
$C^{24}H^{26}O^2$...	268	$C^{24}H^{24}O^4$..	308	$C^{24}H^{24}O^4$..	226
$C^{26}H^{28}O^2$...	287	$C^{26}H^{26}O^4$..	327	$C^{26}H^{26}O^4$..	245
$C^{28}H^{30}O^2$...	306	$C^{28}H^{28}O^4$..	346	$C^{28}H^{28}O^4$..	264
$C^{30}H^{32}O^2$...	325	$C^{30}H^{30}O^4$..	365	$C^{30}H^{30}O^4$..	283
$C^{32}H^{34}O^2$...	344	$C^{32}H^{32}O^4$..	384	$C^{32}H^{32}O^4$..	302

§ III. — La concordance entre les points d'ébullition calculés et observés peut être jugée d'après les comparaisons suivantes :

ALCOOL $C^n H^{n+2} O^2$.		POINT D'ÉBULLITION. Calculé.	POINT D'ÉBULLITION. Observé.
Alcool méthylique.	$C^2 H^4 O^2$	59°	Kane 60° ; Delffs 60°,5 ; Kopp 65° ; Pierre 6[illegible]° ; Dumas et Peligot 66°,5.
» éthylique.	$C^4 H^6 O^2$	78	Dumas et Boullay 76° ; Gay Lussac, Pierre, Kopp, Delffs, Andrews 78°
» propylique.	$C^6 H^8 O^2$	97	Chancel 96°.
» butylique	$C^8 H^{10} O^2$	116	Wurtz 109°.
» amylique.	$C^{10} H^{12} O^2$	135	Pasteur 127-129° ; Cahours, Pierre, Kopp, Delffs 132° ; Rieckher 135°.
» caproylique. . . .	$C^{12} H^{14} O^2$	154	Faget 148–154°.
» caprylique	$C^{16} H^{18} O^2$	192	Bouis 17[illegible]°, Moschnine 178°.
» cétylique.	$C^{32} H^{34} O^2$	344	Favre et Silbermann 360° ?

ACIDES $C^n H^n O^4$.		POINT D'ÉBULLITION. Calculé.	POINT D'ÉBULLITION. Observé.
Acide formique	$C^2 H^2 O^4$	99°	Liebig 99° ; Bineau, Favre et Silbermann 100° ; Kopp 105°.
» acétique.	$C^4 H^4 O^4$	118	Delffs 116° ; Kopp 117° ; Sébille Auger 119° ; Dumas 120°.
» propionique.	$C^6 H^6 O^4$	137	Dumas, Malaguti et Leblanc vers 140° ; Limpricht, Kopp 142°.
» butyrique	$C^8 H^8 O^4$	156	Kopp, Delffs 15[illegible]° ; Pierre 163° ; Pelouze et Gélis vers 164°.
» valérique.	$C^{10} H^{10} O^4$	175	Dumas et Stas, Delffs 175° ; Kopp 176°.
» caproïque.	$C^{12} H^{12} O^4$	194	Brazier et Gossleth 198° ; Fehling 202-209°.
» caprylique.	$C^{16} H^{16} O^4$	232	Fehling 236°.
» pelargonique. . . .	$C^{18} H^{18} O^4$	251	Cahours 260°.

ÉTHERS $C^nH^nO^4$.		POINT D'ÉBULLITION. Calculé.	POINT D'ÉBULLITION. Observé.
Formiate de méthyle...	$C^4H^4O^4$	36°	Kopp, Andrews 3[illegible]°; Liebig 36-38°.
Acétate de méthyle.....	$C^6H^6O^4$	55	Andrews 55°; Kopp, Lowig 56°; Dumas et Peligot 58°; Pierre 59°,5.
Formiate d'éthyle......			Liebig, Pierre, Delffs 53°; Andrews 54°; Kopp 55°; Lowig 56°.
Acétate d'éthyle........	$C^8H^8O^4$	74	Dumas et Boullay, Pierre, Kopp, Delffs 74°.
Butyrate de méthyle....	$C^{10}H^{10}O^4$	93	Favre et Silbermann, Delffs 93°; Kopp 95°; Pelouze, Pierre 102°.
Acétate de propyle.....			Berthelot 90° environ.
Formiate de butyle.....			Wurtz vers 100°.
Propionate d'éthyle. ...			Kopp 96-98°; Limpricht et Uslar 101°.
Valérate de méthyle....	$C^{12}H^{12}O^4$	112	Kopp 114-115°.
Butyrate d'éthyle.......			Pelouze et Gélis, Lerch 110°; Delffs 113°, Kopp 115°; Pierre 119°.
Acétate de butyle.			Wurtz 114°.
Formiate d'amyle.			Delffs 114°; Kopp vers 116°.
Valérate d'éthyle.......	$C^{14}H^{14}O^4$	131	Delffs 132°; Otto, Kopp, Berthelot 133-134°.
Butyrate de propyle....			Berthelot 130° environ.
Acétate d'amyle			Cahours 125°; Kopp, Delffs 133°.
Caproate d'éthyle......	$C^{16}H^{16}O^4$	150	Lerch 120°; Fehling 162°.
Propionate d'amyle. ...			Wrightson 155° environ.
Butyrate d'amyle.	$C^{18}H^{18}O^4$	169	Delffs 173-176°.
Valérate d'amyle.......	$C^{20}H^{20}O^4$	188	Kopp 188°; Balard 196° environ.
Acétate de capryle.			Bouis 193°.
Pélargonate d'éthyle....	$C^{22}H^{22}O^4$	207	Cahours 216-218°; Delffs 224°.
Caproate d'amyle.			Brazier et Gossleth 211°.
Laurostéarate d'éthyle..	$C^{28}H^{28}O^4$	264	Gorgey 264°; Delffs 269°.

Nul doute que les points d'ébullition des autres alcools, acides et éthers, pour lesquels cette propriété n'a pas encore été déterminée expérimentalement, ne s'accordent aussi, dans les limites de quelques degrés, avec les nombres calculés.

§ IV. — Aux nombres calculés dans le tableau du § II se

rattachent, d'une manière très-simple, les points d'ébullition des autres alcools mono-atomiques à 2 équivalents d'oxygène, des autres acides monobasiques à 4 équivalents d'oxygène et des éthers résultant de la conjugaison de ces acides et de ces alcools. Les points d'ébullition de ces composés n'appartenant pas aux séries discutées dans les §§ II et III, sont donnés, à quelques degrés près, par les considérations suivantes :

Un alcool, un acide ou un éther contenant x C de plus ou de moins qu'une combinaison analogue (alcool, acide ou éther) comprise dans le tableau du § II, possède un point d'ébullition supérieur ou inférieur à $x \times 14°,5$.

Ou (ce qui conduit aux mêmes résultats) : *Une combinaison contenant x H de moins ou de plus qu'une combinaison analogue comprise dans le tableau du § II possède un point d'ébullition supérieur ou inférieur de $x \times 5°$.*

Par exemple, la formule de l'alcool styrylique (styrone) est $C^{18} H^{10} O^2$. Cette formule contient 10 C de plus que celle de l'alcool $C^8 H^{10} O^2$ bouillant à 116 degrés; le point d'ébullition calculé d'après cette donnée est $= 116 + (10 \times 14,5) = 261°$. Elle contient 10 H de moins que l'alcool $C^{18} H^{20} O^2$ bouillant à 211 degrés ; le point d'ébullition calculé d'après cette donnée est $= 211 + (10 \times 5) = 261°$.

Quelques comparaisons feront voir dans quelle étendue cette régularité paraît avoir lieu, et dans quelles limites les nombres demandés par elle s'accordent avec les résultats des expériences. Il est à remarquer que ces résultats, pour les températures très-élevées, sont souvent très-incertains et en général trop bas.

ALCOOLS.		POINT D'ÉBULLITION. Calculé.	POINT D'ÉBULLITION. Observé.
Alcool allylique (acrylique)	$C^6 H^6 O^2$	107°	Cahours et Hofmann 103°.
Alcool phénylique (phénol)	$C^{12} H^6 O^2$	194	Scrugham 184°; Laurent 187-188°; Kopp 188°.
Alcool benzylique (benzoïque)	$C^{14} H^8 O^2$	213	Cannizzaro 204°; Kopp 207°.
Alcool thymylique (cuminique)	$C^{20} H^{14} O^2$	270	Kraut 243°.
Alcool styrylique (styrone	$C^{18} H^{10} O^2$	261	Wolff 250; E. Kopp 254°.

ACIDES.		POINT D'ÉBULLITION. Calculé.	POINT D'ÉBULLITION. Observé.
Acide angélique	$C^{10} H^8 O^4$	185°	Meyer et Zenner 190°; Reinsch 191°
» pyrotérébique	$C^{12} H^{10} O^4$	204	Rabourdin 200°; Chautard 210°.
» benzoïque	$C^{14} H^6 O^2$	253	Kopp 250°.
» cinnamique	$C^{18} H^8 O^4$	301	Dumas et Peligot 293°; E. Kopp 300-304°.

ÉTHERS.		POINT D'ÉBULLITION. Calculé.	POINT D'ÉBULLITION. Observé.
Acétate d'allyle	$C^{10} H^8 O^4$	103°	Zinin 105°.
Acétate de phynyle / Benzoate de méthyle	$C^{16} H^8 O^4$	190	Scrugham 188°. / Dumas et Peligot, Kopp 199°.
Benzoate d'éthyle / Acétate de benzyle	$C^{18} H^{10} O^4$	209	Delffs 207°; Dumas et Boullay 209°; Kopp 213°. / Cannizzaro 210°.
Toluate d'éthyle	$C^{20} H^{12} O^4$	228	Noad 228°.
Cuminate d'éthyle / Benzoate d'amyle	$C^{24} H^{16} O^4$	266	Gerhardt et Cahours 240°. / Rieckher 252-254°; Kopp 261°.
OEnanthylate de phényle	$C^{26} H^{18} O^4$	285	Cahours 275-280°.
Benzoate d'allyle / Cinnamate de méthyle	$C^{20} H^{10} O^4$	238	Berthelot et Luca 230°; Zinin 242°. / E. Kopp 241°.
Cinnamate d'éthyle	$C^{22} H^{12} O^4$	257	Marchand 260°; E. Kopp 262°; Kopp 266°.
Benzoate de benzyle	$C^{28} H^{12} O^4$	314	Cannizzaro 345°.

§ V. — Pour toutes les séries homologues, auxquelles appartiennent les composés énumérés dans ce qui précède, un terme contenant $x\,C^2\,H^2$ de plus qu'un autre terme de la même série paraît avoir un point d'ébullition supérieur de $x \times 19^\circ$. La même régularité paraît exister encore pour d'autres séries homologues; je citerai à cet égard les exemples suivants, et pour mieux faire juger de l'accord entre les résultats des expériences et cette régularité, je donnerai comme point d'ébullition *calculé* les nombres qui répondraient rigoureusement à la dernière.

		POINT D'ÉBULLITION.	
		Calculé.	Observé.
Trichloracétate de méthyle	$C^6\,Cl^3\,H^3\,O^4$	145°	Laurent 145°.
Trichloracétate d'ethyle	$C^8\,Cl^3\,H^5\,O^4$	164	Leblanc 164°.
Nitrobenzoate de méthyle	$C^{16}\,H^7\,NO^8$	279	Chancel 279°.
Nitrobenzoate d'éthyle	$C^{18}\,H^9\,NO^8$	298	E. Kopp 296°; Chancel 298°.
Xanthate de méthyle	$C^6\,H^8\,O^2\,S^4$	180	Chancel 179°.
Xanthate d'éthyle	$C^{10}\,H^{10}\,O^2\,S^4$	199	Debus 200°.
Nitrate de méthyle	$C^2\,H^3\,NO^6$	66	Dumas et Peligot 66°.
Nitrate d'éthyle	$C^4\,H^5\,NO^6$	85	Millon 85°; Kopp 86°.
Nitrate de butyle	$C^8\,H^9\,NO^6$	123	Wurtz vers 130°.
Nitrate d'amyle	$C^{10}\,H^{11}\,NO^6$	142	Rieckher 137°; Hofmann 148°.
Chlorure d'acétyle	$C^4\,H^3\,O^2\,Cl$	56	Gerhardt 55°; Kopp 55-56°.
Chlorure de butyryle	$C^8\,H^7\,O^2\,Cl$	94	Gerhardt 95°.
Chlorure de valeryle	$C^{10}\,H^9\,O^2\,Cl$	113	Béchamp 115-120°.
Chlorure d'éthylène	$C^4\,H^4\,Cl^2$	85	Dumas 85-86°; Pierre 85°.
Chlorure de propylène	$C^6\,H^6\,Cl^2$	104	Reynolds 100-103°; Cahours 104°.
Clorure de butylène	$C^8\,H^8\,Cl^2$	123	Kopp 122°; Kolbe 123°.
Anisol	$C^{14}\,H^8\,O^2$	153	Cahours 152°.
Phénétol	$C^{16}\,H^{10}\,O^2$	172	Cahours 172°; Baly 175°.
…namylol	$C^{22}\,H^{16}\,O^2$	229	Cahours 224-225°.
…re de benzoyle	$C^{14}\,H^6\,O^2$	179	Kopp 179°.
… de cumyle	$C^{20}\,H^{12}\,O^2$	236	Gerhardt et Cahours 220°; Kopp 237°.

…c ce fait qu'une élévation du point d'ébul-

lition de $x \times 19^o$ correspond à $x\,C^2H^2$ de plus dans les formules des termes d'une série homologue, n'est pas un fait général (voyez §§ X, XI, XII), on peut hésiter quand les obervations ne sont pas très-sûres, si l'on doit admettre cette régularité pour certaines séries. Ce n'est qu'avec cette réserve que j'écris ici la série suivante :

		POINT D'ÉBULLITION.	
		Calculé.	Observé.
Cyanure de méthyle....	C^4H^3N	70°	Kopp 71-72°; Dumas 77°.
Cyanure d'éthyle.......	C^6H^5N	89	Frankland et Kolbe 88°.
Cyanure de propyle....	C^8H^7N	108	Dumas, Malaguti et Leblanc 118°.
Cyanure de butyle......	$C^{10}H^9N$	127	Schlieper 125°; Guikelberger 125-128°.
Cyanure d'amyle.......	$C^{12}H^{11}N$	146	Frankland et Kolbe 146°.

§ VI. — Si l'on compare les points d'ébullition des combinaisons formant les termes correspondants dans des séries homologues différentes, on pourra encore constater la même différence des points d'ébullition pour la même différence des formules. Il serait inutile d'énumérer toutes les régularités spéciales que l'on peut dédûire ainsi et dont quelques-unes ont été énoncées déjà dans le § II. Je n'en veux citer ici que celles auxquelles se lient les points d'ébullition de substances qui n'ont pas encore été mentionnées dans ce qui précède.

Les tableaux communiqués dans les §§ III et IV renferment beaucoup d'exemples qui démontrent qu'un acide bout à une température supérieure de 44 degrés au point d'ébullition de son éther éthylique, et supérieure de 63 degrés au point d'ébullition de son éther méthylique. La même régularité peut être constatée pour l'acide trichloracétique; d'après elle, et en partant des points d'ébullition

des trichloracétates de méthyle et d'éthyle (§ V), le point d'ébullition de cet acide devrait être situé vers 208 degrés; M. Dumas a trouvé 195-200°.

Ce même fait que la substitution de C^4H^5 à la place d'un atome d'hydrogène basique abaisse le point d'ébullition de 44 degrés, et que la substitution de C^2H^3 à la place d'un atome d'hydrogène basique abaisse le point d'ébullition de 63 degrés, peut être constaté quelquefois dans la formation des éthers proprement dits, dérivant d'un alcool par substitution d'un radical alcoolique à la place d'un atome d'hydrogène; par exemple :

		Différence.	Points d'ébullition.
ol éthylique........	$(C^4H^5)HO^2$	44°	78° (voyez § III).
r éthylique.........	$(C^4H^5)(C^4H^5)O^2$		34° (Dumas et Boullay, Kopp 34°; Andrews, Delffs 35°).
ol amylique........	$(C^{10}H^{11})HO^2$	63°	135° (voyez § III).
r amylométhylique. .	$(C^{10}H^{11})(C^2H^3)O^2$		72° Williamson.

Si la régularité dont il s'agit était un fait général, on pourrait en tirer des conséquences importantes relativement à la constitution des éthers proprement dits. On pourrait en effet s'appuyer sur les points d'ébullition pour prouver que l'éther éthylique est $(C^4H^5)(C^4H^5)O^2 = C^8H^{10}O^2$, et non pas C^4H^5O, etc. Mais pour les alcools et les éthers analogues à l'éther ordinaire, cette régularité ne se montre que dans peu de cas. Il est facile de s'en convaincre en comparant les points d'ébullition des éthers $C^nH^{n+2}O^2$ (voyez § X), aux points d'ébullition des alcools (§ III), dont ils dérivent, ou les points d'ébullition des éthers phénylo-méthylique et phénylo-éthylique (de l'anisol et phénétol, § V), au point d'ébullition de l'alcool hylique (§ IV). Si la régularité dont il s'agit ne se e pas dans ces cas, cela tient à ce que les points on des éthers $C^nH^{n+2}O^2$ paraissent suivre une

autre progression que les points d'ébullition des alcools $C^n H^{n+2} O^2$.

§ VII. — Les tableaux des §§ III et IV renferment aussi un grand nombre de cas qui démontrent que les points d'ébullition de beaucoup de combinaisons du benzoyle ($C^{14} H^5 O^2$) ou du benzyle ($C^{14} H^7$), sont supérieurs de 78 degrés aux points d'ébullition des combinaisons correspondantes du valéryle ($C^{10} H^9 O^2$) ou de l'amyle ($C^{10} H^{11}$). Les combinaisons du benzoyle ou du benzyle renferment, comparées aux combinaisons correspondantes du valéryle où de l'amyle, 4C de plus et 4 H de moins ; la différence des points d'ébullition calculée d'après la proposition énoncée dans le § IV, est $= (4 \times 14,5) + (4 \times 5) = 78°$. La même différence entre les formules et la même différence entre les points d'ébullition se retrouvent encore pour les combinaisons suivantes (le chlorure de benzyle est identique avec le toluène monochloruré, l'hydrure de benzyle est identique avec le toluène) :

		Points d'ébullition observés.
Hydrure de benzoyle.....	$C^{14} H^6 O^2$	Kopp 179°.
Hydrure de valéryle.......	$C^{10} H^{10} O^2$	Kopp 93° ; Limpricht 96° ; Chancel vers 110°.
Chlorure de benzoyle.....	$C^{14} H^5 O^2 Cl$	Malaguti 195°; Cahours 196°; Kopp 198°.
Chlorure de valéryle.......	$C^{10} H^9 O^2 Cl$	Béchamp 115-120.
Hydrure de benzyle........	$C^{14} H^8$	Church 104°; Deville 108°; Gerhardt 114°.
Hydrure d'amyle..........	$C^{10} H^{12}$	Frankland 30°.
Chlorure de benzyle.......	$C^{14} H^7 Cl$	Cannizazro 175-176°.
Chlorure d'amyle.........	$C^{10} H^{11} Cl$	Balard, Kopp 101°; Pierre, Cahours 102°.

Mais cette régularité n'est pas générale non plus, comme il est aisé de s'en convaincre par la comparaison des points d'ébullition du cyanure de phényle (benzonitrile, Fehling, Kopp, 191 degrés; Limpricht, 192 degrés), et du cyanure de butyle (valéronitrile; Schlieper, 125 degrés ; Guckelberger, 125-128 degrés); ou de la toluidine (Muspratt et Hofmann, 198 degrés) et de l'amylamine (Brazier et Gossleth, 93 degrés; Wurtz, 95 degrés).

Pour les combinaisons de la série benzoïque je veux mentionner encore une régularité, isolée à la vérité, mais non dépourvue d'intérêt. La même différence des formules et la même différence des points d'ébullition existe pour l'acétate d'éthyle $C^8 H^8 O^4$ (74°), et l'éther éthylique $C^8 H^{10} O^2$ (34°), et pour le benzoate de benzyle $C^{28} H^{12} O^4$ (344°), et l'éther benzylique $C^{28} H^{14} O^2$ (Cannizzaro, 310-315 degrés).

§ VIII. — Pour les éthers méthyliques de plusieurs acides et pour les chlorures des radicaux contenus dans les mêmes acides, les points d'ébullition ont été trouvés sensiblement égaux ; par exemple :

		Points d'ébullition observés.
Acétate de méthyle........	$C^6 H^6 O^4$	Andrews 55°; Kopp, Lowig 56°, Dumas et Peligot 58°.
Chlorure d'acétyle.	$C^4 H^3 O^2 Cl$	Gerhardt 55°; Kopp 55-56.
Butyrate de méthyle.......	$C^{10} H^{10} O^4$	Favre et Silbermann, Delffs 93°; Kopp 95°; Pelouze, Pierre 102°.
Chlorure de butyryle......	$C^8 H^7 O^2 Cl$	Gerhardt 95°.
Valérate de méthyle.......	$C^{12} H^{12} O^4$	Kopp 114-115°.
Chlorure de valéryle.......	$C^{10} H^9 O^2 Cl$	Béchamp 115-120°.
Benzoate de méthyle.......	$C^{16} H^8 O^4$	Dumas et Peligot, Kopp 199°.
Chlorure de benzoyle......	$C^{14} H^5 O^2 Cl$	Malaguti 195°; Cahours 196°; Kopp 198°.

Les observations pour les points d'ébullition des substances suivantes sont loin de présenter la même coïncidence; mais il y a lieu de croire que, au moins pour quelques-uns des chlorures suivants, de nouvelles déterminations du point d'ébullition donneront un accord plus satisfaisant.

		Points d'ébullition.
Pélargonate de méthyle. ...	$C^{20} H^{20} O^4$	188° calculé (§ III).
Chlorure de pélargonyle...	$C^{18} H^{17} O^2 Cl$	Cahours 220°.
Nitrobenzoate de méthyle	$C^{16} H^7 (NO^4) O^4$	Chancel 279°.
Chlorure de nitrobenzoyle.	$C^{14} H^4 (NO^4) O^2 Cl$	Cahours 265-268°.
Cuminate de méthyle......	$C^{22} H^{14} O^4$	247° calculé (§ III).
Clorure de cumyle.	$C^{20} H^{11} O^2 Cl$	Cahours 258-260°.
Cinnamate de méthyle	$C^{20} H^{10} O^4$	E. Kopp 241°.
Chlorure de cinnamyle....	$C^{18} H^7 O^2 Cl$	Cahours 262°.

§ IX. — D'après ce qui a été établi dans les §§ III et IV, plusieurs combinaisons phényliques (l'alcool, l'acétate, l'œnanthylate) offrent des points d'ébullition supérieurs de 116 degrés aux points d'ébullition des combinaisons éthyliques correspondantes. Le phényle $C^{12} H^5$ contient 8 C de plus que l'éthyle $C^4 H^5$, $8 \times 14,5 = 116°$. Cette régularité est loin d'être générale, mais certainement ce n'est pas un effet du hasard que la même différence des points d'ébullition se retrouve pour les iodures du phényle (Scrugham, 190 degrés) et d'éthyle (Pierre, 70 degrés; Andrews, 71 degrés; Frankland, 72 degrés). Les points d'ébullition de l'acétate de phényle (Scrugham, 188 degrés) et de l'iodure de phényle (Scrugham, 190 degrés), sont aussi voisins que les points d'ébullition de l'acétate d'éthyle (74°) et de l'iodure d'éthyle (70-72°). D'un autre côté on constate à peu près la même différence des points d'ébullition entre l'iodure de phényle (190°) et l'iodure d'éthyle (70-72°) d'une part, et d'autre part entre le chlorure de phényle (Scrugham, 136 degrés) et le chorure d'éthyle (Pierre, 11 degrés; Thenard, 12 degrés).

Les combinaisons de l'allyle $C^6 H^5$ contiennent 2 C de plus que les combinaisons correspondantes de l'éthyle $C^4 H^5$; la différence des points d'ébullition $2 \times 14,5 = 29$ ne se trouve pas seulement pour les alcools, les acétates et les benzoates de ces deux radicaux (voyez §§ III et IV), mais aussi au moins approximativement pour les cyanates (cyanate d'éthyle : Wurtz, 60 degrés; cyanate d'allyle : Cahours et Hofmann, 82 degrés); pour les éthylates (éther éthylique $C^8 H^{10} O^2$: 34°; éther allylo-éthylique $C^{10} H^{10} O^2$; Berthelot et Lucas, 62,5); pour les iodures (iodure d'éthyle : Pierre, 70 degrés; Frankland, 72 degrés; iodure d'allyle : Berthelot et Lucas, 101 degrés), et même pour les aldéhydes correspondantes (aldéhyde ordinaire $C^4 H^4 O^2$: Kopp, 20 degrés; Liebig, Pierre, 22 degrés; acroléine

$C^4H^6O^2$ · Redtenbacher, vers 52 degrés). Mais pour démontrer que cette régularité, comme les autres, ne se vérifie pas dans tous les cas, il suffit de rappeler les points d'ébullition des sulfocyanures d'éthyle (Cahours, 146 degrés), et d'allyle (essence de moutarde : Dumas et Pelouze, 143 degrés ; Will, 148 degrés ; Kopp, 151 degrés).

§ X. — Si les régularités dont j'ai parlé dans les paragraphes précédents ne se montrent pas d'une manière tout à fait générale, cela tient à ce que dans des séries homologues différentes la différence des points d'ébullition, qui correspond à la différence C^2H^2 des formules, est elle-même variable. En effet, tous les membres correspondants des séries différentes devraient montrer la même différence des points d'ébullition si dans toutes ces séries la progression des points d'ébullition était la même. Or c'est ce qui n'a pas lieu.

Il résulte de ce qui a été exposé dans les §§ III, IV et V que, pour les combinaisons homologues appartenant aux séries des acides monobasiques des alcools, des éthers composés, et à quelques autres séries, et offrant une différence de composition de xC^2H^2, on constate une différence de $x \times 19$ degrés dans les points d'ébullition. Nous ferons remarquer maintenant que l'existence de cette régularité n'est pas admissible pour d'autres séries dans lesquelles la progression des points d'ébullition est différente. Néanmoins, même dans ces cas, on observe que, dans une certaine mesure, la même différence des points d'ébullition correspond à la même différence des fromules.

Une différence plus grande que 19 degrés des points d'ébullition correspond à la différence C^2H^2 dans les séries suivantes :

Benzène........	$C^{12}H^{6}$	Kopp 80°; Mansfield, Church 81°; Faraday, Mitscherlich 86°.
Toluène........	$C^{14}H^{8}$	Church 104°; Deville 108°; Noad, Wilson 110°; Gerhardt 114°.
Xylè	$C^{16}H^{10}$	Church 126°; Cahours 129°.
Cu[illegible]e........	$C^{18}H^{12}$	Abel, Church 148°; Gerhardt et Cahours 151°.
Cymène........	$C^{20}H^{14}$	Mansfield, Church 171°; Gerhardt et Cahours 175°; Kopp 178°.

Éthyle-butyle....	$C^{12}H^{14}$	Wurtz 62°.
Méthyle-caproyle.	$C^{14}H^{16}$	Wurtz 82°; Éthyle-amyle, Wurtz 88°.
Butyle.........	$C^{16}H^{18}$	Wurtz 106°; Kolbe 108°; Kopp 109°.
Butyle-amyle....	$C^{18}H^{20}$	Wurtz 132°.
Amyle.........	$C^{20}H^{22}$	Frankland 155°; Wurtz 158°; Butyle-caproyle, Wurtz 155°.
Caproyle........	$C^{24}H^{26}$	Brazier et Gossleth 202°.

Dans ces deux séries, la différence des points d'ébullition correspondante à la différence C^2H^2 des formules paraît être de 22 à 23 degrés. Elle est plus grande encore dans les séries suivantes :

Différence.					
	C^2H^3Cl	Clorure de méthyle..	Berthelot.....	— 20°	
C^2H^2					31
	C^4H^5Cl	Chlorure d'éthyle...	Pierre........	+ 11	
$2C^2H^2$					2×31
	C^8H^9Cl	Chlorure de butyle..	Wurtz (70-75)..	73	
C^2H^2					29
	$C^{10}H^{11}Cl$	Chlorure d'amyle....	Pierre, Cahours	102	
$3C^2H^2$					3×24
	$C^{16}H^{17}Cl$	Chlorure de capryle..	Bouis........	175	
	C^2H^3Br	Bromure de méthyle .	Pierre.......	13°	
C^2H^2					28
	C^4H^5Br	Bromure d'éthyle....	Pierre........	41	
$2C^2H^2$					2×24
	C^8H^9Br	Bromure de butyle...	Wurtz........	89	
C^2H^2					30
	$C^{10}H^{11}Br$	Bromure d'amyle....	Pierre........	119	
$3C^2H^2$					3×24
	$C^{16}H^{17}Br$	Bromure de capryle..	Bouis.........	190	
	C^2H^3I	Iodure de méthyle.	Andrews 42°; Pierre 44°..		
C^2H^2					27
	C^4H^5I	Iodure d'éthyle...	Pierre 70°; Andrews 71°; Frankland 72°.......		
$2C^2H^2$					2×25
	C^8H^9I	Iodure de butyle..	Wurtz 121°.............		
C^2H^2					28
	$C^{10}H^{11}I$	Iodure d'amyle. ..	Frankland 146°; Kopp 148°; Grimm 149°.........		
$3C^2H^2$					3×2
	$C^{16}H^{17}I$	Iodure de capryle .	Bouis 210°............		

Différence.				
$2\,C^2H^2$	$C^4\,H^6\,S^2$	Mercaptan éthyliq...	Liebig 36°.	2×2
C^2H^2	$C^8\,H^{10}\,S^2$	Mercaptan butyliq. .	Humann 88°............	29–3
	$C^{10}\,H^{12}\,S^2$	Mercaptan amyliq. .	Krutzsch 117°; Kopp 120°.	

$2\,C^2H^2$	$C^4\,H^6\,S^2$	Sulfure de méthyle.	Regnault 41°..........	2×2
$6\,C^2H^2$	$C^8\,H^{10}\,S^2$	Sulfure d'éthyle....	Pierre 91°............	6×2
	$C^{20}\,H^{22}\,S^2$	Sulfure d'amyle. ..	Balard 216°.	

Une plus grande différence des points d'ébullition que 19 degrés, pour la différence C^2H^2 entre les formules, paraît avoir lieu aussi pour les aldéhydes $C^n\,H^n\,O^2$; les données expérimentales pour plusieurs des membres de cette série sont cependant assez incertaines. J'en cite ici quelques-unes :

Aldéhyde.	$C^4\,H^4\,O^2$	Kopp 20°; Liebig, Pierre 22°.
Propylal.	$C^6\,H^6\,O^2$	Guckelberger 55-65°.
Butyral.	$C^8\,H^8\,O^2$	Guckelberger 68-75°; Chancel 95°.
Valéral.	$C^{10}\,H^{10}\,O^2$	Kopp 93°; Limpricht 97°; Chancel vers 110°.
OEnanthol.	$C^{14}\,H^{14}\,O^2$	Bussy 155°; Bouis 155-156.
Aldéhyde caprylique...	$C^{16}\,H^{16}\,O^2$	Bouis 171°.
Aldéhyde caprique....	$C^{20}\,H^{20}\,O^2$	Cahours 228-230°; Gerhardt 233°.

On peut prévoir que de nouvelles recherches sur quelques-uns de ces composés feront mieux ressortir la régularité des points d'ébullition.

Pour plusieurs termes de la série des éthers $C^n\,H^{n+2}\,O^2$ les données expérimentales sont incertaines et quelquefois assez discordantes entre elles. En voici quelques-unes :

Ether méthylique.....	$C^4\,H^6\,O^2$	Berthelot — 21°.
Eth. méthylo-éthylique.	$C^6\,H^8\,O^2$	Williamson 11°.
Ether éthylique.......	$C^8\,H^{10}\,O^2$	Dumas et Boullay, Kopp 34°; Andrews, Delffs 35°.

Eth. méthylo-amylique.	$C^{12}H^{14}O^2$	Williamson 72°; Eth. éthylo-butylique, Wurtz 78-80°.
Eth. éthylo-amylique..	$C^{14}H^{16}O^2$	Williamson 112°.
Ether butylique......	$C^{16}H^{18}O^2$	Wurtz 100-104°.
Ether amylique......	$C^{20}H^{22}O^2$	Balard 111-112°; Favre et Silbermann 113°; Gaultier de Claubry 170°; Rieckher 175-183°.

§ XI. — Une différence des points d'ébullition plus petite que 19 degrés correspond à la différence C^2H^2 dans les séries suivantes :

Différence.				
	$C^8H^6O^6$	Ac. acétique anh.	Gerhardt, Kopp 138°....	
C^2H^2				2×13,5
	$C^{12}H^{10}O^6$	Ac. propion. anh.	Limpricht et Uslar 165°..	
C^2H^2				2×12,5
	$C^{16}H^{14}O^6$	Ac. butyriq. anh.	Gerhardt environ 190°...	
C^2H^2				2×12,5
	$C^{20}H^{18}O^6$	Ac. valériq. anh..	Chiozza environ 215°....	
C^2H^2				6×12,5
	$C^{32}H^{30}O^6$	Ac. capryl. anh..	Chiozza vers 290°.......	

Pour les éthers des acides bibasiques homologues à l'acide oxalique, cette différence des points d'ébullition paraît être de 14° environ ; mais cette détermination est peu sûre, parce que les observations ont donné pour des éthers isomères des points d'ébullition assez discordants (voir § XIII).

Oxalate de méthyle...	$C^8H^6O^8$	Dumas et Peligot 161°; Delffs 164°.
Oxalate d'éthyle...... / Succinate de méthyle.	$C^{12}H^{10}O^8$	Kopp 185°; Delffs 186°. / Fehling 198°.
Succinate d'éthyle....	$C^{16}H^{14}O^8$	D'Arcet, Fehling 214°; Kopp 217°.
Subérate d'éthyle..... / Oxalate d'amyle...... / Sébate de méthyle....	$C^{24}H^{22}O^8$	Laurent 260°. / Cahours 260°; Balard 262°. / Carlet 285°.
Sébate d'éthyle......	$C^{28}H^{26}O^8$	Carlet 308°.

Je citerai encore les séries suivantes :

Différence.				
	$C^{10}H^{10}O^{6}$	Carbon. d'éthyle.	Ettling, Cahours 125°....	
$4C^{2}H^{2}$	$C^{18}H^{18}O^{6}$	Carbon. de butyle.	Wurtz 190°...........	4×16
$2C^{2}H^{2}$	$C^{22}H^{22}O^{6}$	Carbon. d'amyle.	Medlock 224°; Bruce 226°.	2×18
	$C^{4}H^{3}NS^{2}$	Sulfocy. de méth..	Pierre 133°; Cahours 132°.	
$C^{2}H^{2}$	$C^{6}H^{5}NS^{2}$	Sulfocy. d'éthyle.	Cahours 146°..........	14
$3C^{2}H^{2}$	$C^{12}H^{11}NS^{2}$	Sulfocy. d'amyle.	Henry 195-210°; Medlock 197°.	3×17
	$C^{4}H^{4}Br^{2}$	Brom. d'éthylène.	Regnault 129°; Pierre 133°; Cahours 130°.......	
$C^{2}H^{2}$	$C^{6}H^{6}Br^{2}$	Brom. de propyl.	Reynolds 143°; Cahours 145°...............	15
$C^{2}H^{2}$	$C^{8}H^{8}Br^{2}$	Brom. de butylèn.	Cahours 160°.........	15
	$3C^{2}H^{3}O, BO^{3}$	Bor. de méthyle..	Ebelmen et Bouquet 72°..	
$3C^{2}H^{2}$	$3C^{4}H^{5}O, BO^{3}$	Borate d'éthyle. .	Ebelmen et Bouquet 119°; Bowman 121°........	3×16
$9C^{2}H^{2}$	$3C^{10}H^{11}O, BO^{3}$	Borate d'amyle. .	Ebelmen et Bouquet 270-275°.	9×17

§ XII. — Les observations qui précèdent mettent hors de doute ce fait, que pour diverses séries homologues la différence des points d'ébullition qui correspond à la même différence des formules, peut varier. Il est probable que ces variations seraient subordonnées à une loi plus générale si l'on parvenait à déterminer les points d'ébullition pour d'autres pressions que pour la moyenne atmosphérique. En effet, il ne faut pas croire que deux substances montrent, sous des pressions différentes, la même différence des points d'ébullition. Soient S et S^1 les points d'ébullition de deux substances sous la pression ordinaire, s et s^1 sous une autre pression, la supposition $SS^1 = s\,s^1$ comprendrait aussi $S - s = S^1 - s^1$, c'est-à-dire que la variation du point d'ébullition pour la même variation de la pression

serait égale pour les deux substances. Or, on sait que cette conséquence, la loi de Dalton, n'est nullement exacte. On peut donc admettre que les composés homologues qui, pour la différence C^2H^2 des formules, ne montrent pas la différence des points d'ébullition la plus fréquente (19 degrés) sous la pression ordinaire, la montreraient sous une autre pression. Mais nous ne possédons pas encore des données expérimentales suffisantes pour résoudre la question de savoir comment les différences de points d'ébullition varient avec la pression.

En résumé, les propositions suivantes me paraissent être justifiées par les données expérimentales que j'ai rapportées :

Pour les combinaisons homologues qui appartiennent à la même série, la différence des points d'ébullition est en général proportionnelle à la différence des formules ;

La différence des points d'ébullition qui correspond à la différence C^2H^2 dans les formules est pour un grand nombre de séries la même, et égale à 19 degrés. Mais cette différence des points d'ébullition n'est pas la même pour toutes les séries ; pour quelques-unes elle est plus grande, pour d'autres plus petite que 19 degrés.

§ XIII. — Les combinaisons isomères ont le même point d'ébullition si elles appartiennent au même type, et qu'en même temps elles possèdent le même caractère chimique. Voici ce qui me paraît résulter des observations sur les éthers $C^nH^nO^4$ (§ III), sur les éthers $C^nH^{n-8}O^4$ et $C^nH^{n-10}O^4$ (§ IV), sur les éthers $C^nH^{n+2}O^2$ (§ X) et sur les radicaux alcooliques simples ou mixtes C^nH^{n+2} (§ X). Pour les éthers isomères $C^nH^{n-2}O^8$ qui dérivent des acides bibasiques, les déterminations expérimentales (§ II) ont donné quelquefois les points d'ébullition sensiblement égaux, quelquefois un peu différents. Je ne crois pas que les données expérimentales que nous possédons aujourd'hui nous autorisent à admettre que des combinaisons appartenant au même type et offrent le même caractère

chimique, possèdent des points d'ébullition réellement différents. A la vérité, dans quelques cas il peut être difficile de constater pour de telles combinaisons l'identité des points d'ébullition : les combinaisons méthyliques par exemple ont en général une telle tendance à bouillir en soubresauts, et en conséquence de montrer un point d'ébullition trop élevé, qu'il est souvent très-difficile de les maintenir en ébullition régulière et d'observer les points d'ébullition qui leur conviennent réellement.

Les combinaisons isomères appartenant au même type, mais douées d'un caractère chimique différent possèdent des points d'ébullition différents. Je citerai les acides et les éthers $C^n H^n O^4$ (§ III), les acides et les éthers $C^n H^{n-2} O^4$, $C^n H^{n-8} O^4$ ou $C^n H^{n-10} O^4$ (§ IV), les alcools et les éthers $C^n H^{n+2} O^2$ (§§ III et X), les mercaptans et les sulfures isomères $C^n H^{n+2} S^2$ (§ X), au surplus dans ce qui précède on trouvera encore d'autres preuves en faveur de cette proposition.

Les combinaisons isomères appartenant à des types différents ont des points d'ébullition différents. Je ne citerai que l'alcool allylique $C^6 H^6 O^2$ (Cahours et Hofmann, 103 degrés, et l'acétone isomère (Liebig, Dumas, Kopp, 56 degrés).

Pour les deux derniers cas, la détermination du point d'ébullition d'une substance, et la recherche du groupe de composés dans lequel la substance est placée d'après cette propriété, peuvent servir à faire connaître la constitution rationnelle de cette substance. S'agit-il de composés polymères, l'étude des points d'ébullition peut également servir à en fixer les formules.

§ XIV. — Les acides et les éthers isomères, ou les alcools et les éthers isomères possèdent un caractère chimique bien différent, et cette différence a été reconnue tout d'abord. Il n'en était pas de même pour les bases organiques. Les différences qu'elles offrent dans leur caractère chimique n'a été reconnue que dans les dernières années; on sait en

effet que ce n'est que depuis 1849 que l'on distingue, pour les bases dérivant de l'ammoniaque, les bases amidogènes, les bases imidogènes et les bases nitriles. Les propriétés basiques, communes à toutes ces substances, les ont fait regarder souvent comme douées du même caractère chimique, et quelquefois on a comparé les points d'ébullition de ces bases sans faire attention suffisamment à la distinction que je viens de rappeler. Il a semblé que les régularités dans les points d'ébullition, que j'avais indiquées faisaient souvent défaut lorsqu'il s'agit de cette classe de composés, mais un examen plus attentif démontre que néanmoins ces régularités ont lieu, et que précisément pour les bases volatiles l'étude des points d'ébullition donne des résultats utiles pour la chimie.

Les bases amidogènes, les bases imidogènes et les bases nitriles offrent un caractère chimique différent et ne sont pas comparables entre elles. La même formule $C^{10} H^{13} N$ appartient à l'almylamine, à la propyléthylamine et à la méthylodiéthylamine; mais parmi ces trois bases, ce n'est que la première qui est homologue et comparable à la méthylamine ou à l'éthylamine. Aussi ces bases ne possèdent-elles pas le même point d'ébullition, non plus que l'alcool éthylique et l'éther méthylique, qui sont tous les deux $C^4 H^6 O^2$. Mais la méthylopropylamine et la diéthylamine, bases isomères du même caractère chimique (bases imidogènes), ont le même point d'ébullition aussi bien que le propionate de méthyle et l'acétate d'éthyle.

§ XV. — On connaît beaucoup de bases volatiles de la formule $C^n H^{n-5} N$. Il paraît que pour les séries homologues, auxquelles appartiennent ces bases, une différence des points d'ébullition $= 19^\circ$ correspond, à peu de chose près, à la différence $C^2 H^2$ des formules. C'est ce qui semble résulter des comparaisons suivantes, dans lesquelles j'ai donné comme points d'ébullition calculés des nombres qui correspondent à cette régularité.

Bases amidogènes.

	POINT D'ÉBULLITION.		
	Calculé.	Observé.	
$C^{12}H^{7}N$	179°	Aniline.........	Hofmann 182°; Kopp 185°.
$C^{14}H^{9}N$	198	Toluidine.......	Muspratt et Hofmann 198°.
$C^{16}H^{11}N$	217	Xylidine........	Church 213-214°.
$C^{18}H^{13}N$	236	Cumidine.......	Nicholson 225°.
$C^{20}H^{15}N$	255	Cymidine..... ..	Barlow 250° environ.

Bases imidogènes.

$C^{14}H^{9}N$	185°	Méthylaniline...	Hofmann 192°.
$C^{16}H^{11}N$	204	Éthylaniline. ...	Hofmann 204°.
$C^{18}H^{13}N$	223	Éthylotoluidine .	Morley et Abel 217°.
$C^{20}H^{15}N$	242		
$C^{22}H^{17}N$	261	Amylaniline. ...	Hofmann 258°.

Pour les deux séries précédentes, les points d'ébullition calculés sont encore un peu incertains, et peut-être la différence des points d'ébullition correspondant à la différence C^2H^2 des formules est-elle un peu moindre qne 19 degrés. Pour la série suivante, cette différence de 19 degrés, peut être admise avec plus de confiance.

Bases nitriles.

	POINT D'ÉBULLITION.		
	Calculé.	Observé.	
$C^{10}H^{5}N$	115°	Pyridine..........	Anderson 115°.
$C^{12}H^{7}N$	134	Picoline..........	Anderson 132-138°.
$C^{14}H^{9}N$	153	Lutidine..........	Anderson 154°.
$C^{16}H^{11}N$	172	Collidine.........	Anderson 179°.
$C^{18}H^{13}N$	191		
$C^{20}H^{15}N$	210	Diéthylaniline. ...	Hofmann 213°,5.
$C^{22}H^{17}N$	229	Diéthylotoluidine .	Morley et Abel 229°.
$C^{24}H^{19}N$	248		
$C^{26}H^{21}N$	267	Ethylamylaniline..	Hofmann 262°.

Pour la diamylaniline $C^{32}H^{27}N$, le point d'ébullition calculé serait 324 degrés; M. Hofmann donne comme point d'ébullition observé 275-280 degrés, mais il dit aussi que faute de matière il n'a pas pu déterminer le point d'ébullition d'une manière exacte. Pour la diméthylaniline, on peut admettre le même point d'ébullition que pour la collidine, base isomère et également base nitrile.

§ XVI. — Dans les §§ IV, VII et IX on a cité beaucoup de cas, dans lesquels, pour des substances analogues, on constate une différence des points d'ébullition égale à $x \times 14°,5$ pour une différence xC des formules. Cette régularité ne se retrouve pas en général pour les bases amidogènes ni pour les bases imidogènes, pour lesquelles d'autres différences des points d'ébullition semblent correspondre à la différence xC des formules; mais elle se retrouve approximativement dans plusieurs cas pour les bases nitriles.

En partant des points d'ébullition qui ont été admis pour les bases nitriles $C^{n}H^{n-5}N$ dans le paragr. précédent (pour

point d'ébullition calculé serait égal à 381°), ›ustrayant pour xC de moins dans la formule d'une ›ase nitrile $x \times 14°,5$, on trouve pour un certain ıbre de bases les points d'ébullition suivants qui sont ıparés dans ce tableau aux résultats des expériences.

	POINT D'ÉBULLITION.		
	Calculé.	Observé.	
$C^{12}H^{13}N$	104°	Méthyl…idine.....	Cahours 117°.
$C^{14}H^{15}N$	123	Ethylo… line......	Cahours 128°.
$C^{20}H^{21}N$	180	Amylo… line.	Cahours 186°.
$C^{16}H^{19}N$	132	Méthyléthylamylamine.	Hofmann 135°.
$C^{20}H^{23}N$	151	Di… mine.....	Hofmann 154°.
$C^{30}H^{33}N$	265	T… e.	Hofmann 257°.

Parmi les bases nitriles on doit ranger la triméthylamine; le point d'ébullition attribué par M. Winkles à cette base, 4 à 5 degrés, ferait une exception à la règle précédente.

§ XVII. — Les données expérimentales que l'on possède pour les bases $C^n H^{n+3} N$ sont moins nombreuses. Pour les bases amidogènes de cette formule, la différence des points d'ébullition qui correspond à la différence $C^2 H^2$ des formules, paraît être plus grande que 19 degrés ; je la suppose égale à 25 degrés dans le tableau suivant, où les nombres calculés d'après cette supposition sont comparés aux nombres observés.

	Point d'ébullition.		
	Admis.	Observé.	
$C^2 H^5 N$	— 6°	Méthylamine.	Wurtz 0° environ.
$C^4 H^7 N$	+ 19	Ethylamine. .	Wurtz 19°.
$C^6 H^9 N$	44		
$C^8 H^{11} N$	69	Butylamine. . .	Wurtz 69-70°.
$C^{10} H^{13} N$	94	Amylamine. .	Brazier et Goss'eth 93 degrés ; Wurtz 95°.
$C^{12} H^{15} N$	119		
$C^{14} H^{17} N$	144		
$C^{16} H^{19} N$	169	Caprylamine.	Squire 164° ; Cahours 172-175° ; Bouis vers 175°.

Pour les bases imidogènes, on ne connaît que deux déterminations des points d'ébullition ; la différence correspondante à la différence $C^2 H^2$ des formules serait égale à 19 degrés, d'après ces deux données :

Différ.					Différ.
$6\ C^2 H^2$	$C^8 H^{11} N$	Diéthylamine..	Hofmann......	57°	6×19
	$C^{20} H^{23} N$	Diamylamine..	Hofmann envir.	170°	

Quant aux bases nitriles, les observations que l'on possède concernant leurs points d'ébullition et les régularités qu'on y observe, ont été mentionnées dans le § XVI.

S'il est vrai que pour les classes différentes des bases (amidogènes, imidogènes, nitriles), il existe des régularités dans les points d'ébullition, et qu'en général les points d'ébullition des bases isomères, qui appartiennent à des classes différentes, diffèrent aussi entre eux, nul doute que l'étude des points d'ébullition ne soit appelée à faciliter et à contrôler quelquefois l'étude générale des bases organiques et la détermination de la classe dans laquelle chacune d'elles doit être rangée. Il est vrai que pour les bases amidogènes $C^n H^{n-5} N$ et les bases imidogènes isomères, les points d'ébullition ne diffèrent que peu, mais les points d'ébullition des bases nitriles isomères en diffèrent notablement (voyez

§ XV). Pour les bases $C^nH^{n+3}N$, il ne paraît pas que l'on puisse distinguer d'après les points d'ébullition les bases imidogènes des bases nitriles isomères, mais on pourra toujours distinguer de ces deux classes de bases les bases amidogènes isomères dont les points d'ébullition sont très-différents.

§ XVIII. — Je ne veux pas prolonger ce Mémoire par une énumération plus complète des régularités dans les points d'ébullition que l'on pourrait signaler encore dans quelques autres séries de composés. Ce qui précède suffit, je pense, pour prouver que ces régularités existent et que leur étude peut être utile à la chimie. Je ne crois pas que l'on puisse nier l'existence réelle de ces régularités, parce qu'elles ne se montrent pas d'une manière absolument générale. On pourrait nier à aussi bon droit les lois de l'isomorphisme, qui sont au moins tout aussi restreintes. Des composés analogues possèdent souvent, mais pas toujours, des formes cristallines semblables; l'existence et l'importance de cette régularité n'est pas infirmée par la remarque que souvent aussi des composés analogues ont les formes cristallines tout à fait différentes. PbO,WO^3 et PbO,MoO^3 cristallisent dans les mêmes formes du système quadratique, mais PbO,CrO^3 cristallise dans des formes tout à fait différentes et appartenant au système monoclinoédrique. KO,SO^3 et KO,CrO^3 sont isomorphes et cristallisent tous les deux dans les formes du système rhombique; mais PbO,SO^3 et PbO,CrO^3 ne sont pas isomorphes, le premier cristallisant dans des formes appartenant au système rhombique et le second cristallisant dans des formes incompatibles et appartenant au système monoclinoédrique. Il en est de même quant aux régularités dans les points d'ébullition; elles ne peuvent pas prétendre d'être des lois générales, mais elles n'en existent pas moins et nous dévoilent des rapports sim-[illegible]es entre la composition chimique et une propriété phy-[illegible]e d'une grande importance.

SUR LA QUESTION DE L'ABSORPTION DE L'AZOTE PAR LES PLANTES;

PAR M. J.-A. BARRAL.

Extrait du *Journal d'Agriculture pratique.*

Les *Annales* ont publié les curieuses expériences de M. Boussingault sur l'action que le salpêtre exerce sur la végétation, travail dans lequel cet agronome a bien voulu faire ressortir l'importance de nos propres observations sur la permanence de l'acide nitrique dans les eaux pluviales. Ce fait n'avait pas été constaté avant nos recherches. Quelques chimistes seulement, que nous avons eu soin de citer dans un historique complet où nous nous sommes fait un devoir de rendre justice à chacun de nos prédécesseurs, avaient reconnu la présence des azotates dans les eaux d'orage. Les résultats que nous avons obtenus ont été consignés dans trois Mémoires adressés à l'Académie des Sciences. Le premier de ces Mémoires a seul été imprimé jusqu'à présent; il a été inséré dans le tome XIII du *Recueil des Savants étrangers*, par ordre de l'Académie, sur un Rapport d'une Commission composée de MM. Dumas, Boussingault, de Gasparin, Regnault, et Arago rapporteur. Outre des chlorures, des sulfates, et probablement des phosphates, nous avons trouvé constamment, dans l'ensemble des eaux pluviales de chaque mois de l'année recueillies à Paris et à Brunoy, des nitrates, de l'ammoniaque, et des matières organiques azotées. Des recherches entreprises en France, en Angleterre, en Allemagne, ont vérifié la plupart des résultats que nous avons obtenus. Nous avons particulièrement insisté sur deux points, sur l'ammoniaque et sur l'acide nitrique, non pas parce que nous avions l'opinion que les eaux pluviales étaient la seule source où les plantes puisaient ce que les engrais ou le sol ne leur donnaient pas, mais simple-

ment parce que la présence constante de ces matières dans la pluie devait être regardée comme l'indice certain de leur rôle important dans les grands phénomènes naturels. A cet égard, nous n'avons cherché qu'à apporter notre pierre à un monument dont les bases ont été jetées par nos illustres prédécesseurs, et qui s'est élevé peu à peu, grâce aux travaux d'hommes tels que Bergmann, de Saussure, Boussingault, Liebig. Mais pour que notre démonstration soit complète, il faut que nous entrions dans quelques détails.

On pourrait n'avoir pas saisi pourquoi nous avons rattaché l'action des nitrates à l'absorption de l'azote par les plantes, lorsqu'elles croissent dans un sol privé d'engrais, et la question a d'autant plus besoin d'éclaircissements que, depuis quelque temps, la question de l'absorption de l'azote semble perdre de sa netteté, cela sans doute parce que bien du monde s'en occupe, et, parmi ce monde, plusieurs qui nel a comprennent que très-imparfaitement.

Toute question de science a son point de départ : la découverte qui l'a soulevée. Dans des Mémoires publiés en 1837 et 1838 M. Boussingault a établi que, dans un sol complétement stérile, arrosé avec de l'eau pûre et maintenu à l'air libre, mais à l'abri de la pluie, des plantes ont néanmoins fixé une faible quantité d'azote dans leur organisme. Ce fait, bien inattendu alors, fut bientôt vérifié en Hollande, en Belgique et en Allemagne. M. Boussingault, en l'annonçant, avait reconnu que l'analyse chimique était impuissante à constater autre chose, si ce n'est que l'azote fixé pendant la végétation avait été pris dans la masse de l'atmosphère. En effet, ce principe, à l'état gazeux dans l'air, pouvait s'être uni directement en perdant son état aériforme ; ou bien l'azote acquis avait pour origine, soit l'ammoniaque que l'atmosphère renferme en très-petite proportion, soit ces poussières que l'air tient continuellement en suspension, et dont M. Boussingault a dit que la « permanence en est mise hors de doute par le seul témoi-

gnage des sens, quand un rayon de soleil pénètre dans un lieu peu éclairé, » et en ajoutant que « l'imagination se figure aisément, mais non sans un certain sentiment de dégoût, tout ce que renferment ces poussières que nous respirons sans cesse, et que Bergmann a si bien caractérisées en les nommant *les immondices de l'atmosphère.* »

A notre avis, de telles poussières sont azotées; elles doivent agir comme fumier. Aussi voyons-nous M. Boussingault se préoccuper de leur action, et, dans une de ses expériences, faire végéter du cresson, qui cependant se fixa encore une faible quantité d'azote, dans un appareil disposé pour les exclure.

Ainsi, dès 1838, le fait de l'assimilation de l'azote étant démontré, la question se trouvait posée en ces termes : *La faible proportion d'azote assimilée par une plante cultivée à l'air libre, dans un sol dénué de matières organiques azotées, provient-elle de l'azote que l'air renferme à l'état gazeux ou de quelques autres principes azotés assimilables que contient l'atmosphère?*

Si l'on était d'accord sur le fait, on ne l'était pas sur le mode de l'assimilation. Saussure croyait que l'azote fixé dans les nombreuses expériences de M. Boussingault provenait et de l'ammoniaque atmosphérique et de l'ammoniaque que pouvait engendrer avec le gaz azote de l'air, par voie de fermentation, l'hydrogène de la matière organique de la graine et de la plante (1). M. Mulder, d'Utrecht, adopta l'opinion de Saussure, et chercha à la corroborer par des expériences dans lesquelles il ajouta au sol calciné des matières organiques non azotées, dont l'intervention eut pour effet d'augmenter notablement la proportion d'azote fixée par le végétal. Nous acceptons les résultats obtenus par M. Mulder; mais nous ne pouvons nous empêcher de faire remarquer combien sont délicates et sujettes à des illusions

(1) *Bibliothèque universelle de Genève.*

les expériences dans lesquelles on fait intervenir des matières organiques qu'on suppose ne pas contenir d'azote, même accidentellement. C'est ainsi que l'on a eu l'idée, malheureuse selon nous, d'ajouter de l'amidon au sol. D'après sa formule chimique, l'amidon est uniquement formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; mais, en fait, il est peut-être impossible de trouver un échantillon de cette substance qui ne renferme au moins $0^{gr},002$ d'azote. En ajoutant, par exemple, 100 grammes d'amidon au sol, on y porterait $0^{gr},2$ et peut-être plus d'azote agissant comme celui du fumier.

L'opinion de Saussure a pris plus d'extension, en ce sens, qu'on a prétendu que les parties non azotées du végétal pouvaient encore déterminer une production de nitrate avec l'azote de l'air, nitrate que la plante assimilerait. Cette idée s'est répandue surtout en Hollande. Voilà pourquoi nous avons rattaché les effets du nitre, qui sont les mêmes que ceux de l'ammoniaque sur les plantes, à la question de l'assimilation de l'azote.

Les recherches de M. Boussingault, que nous avons insérées dans le *Journal d'Agriculture*, ont démontré que le salpêtre est absorbé *directement*, sans le concours de substances susceptibles d'éprouver la fermentation putride, et que l'azote fixé par la plante, soumise au régime de ce sel, représente presque exactement la totalité de l'azote qui se trouvait dans le nitrate, le végétal n'ayant pris, dans cette circonstance, que deux à trois milligrammes d'azote à l'atmosphère (1).

L'azote des nitrates est donc assimilable, comme on devait d'ailleurs le déduire de l'emploi du salpêtre du Pérou dans la grande culture, mais il était utile de prouver l'absorption directe de ce genre de sel, comme M. Boussingault l'a fait le premier. Si, d'après l'extension prise par les idées

(1) Mémoire lu à l'Académie des Sciences le 19 décembre 1855.

de Saussure, les parties non azotées des plantes, la cellulose, l'amidon, les huiles, se nitrifiaient, on comprendrait comment le nitre formé porterait l'azote de l'air dans l'organisation végétale. Mais il faut bien le reconnaître, cette absorption de l'azote atmosphérique, par suite d'une nitrification préalable due à des substances végétales, n'est encore établie sur aucune donnée précise, c'est une simple supposition. Il y a plus : dans les recherches faites il y a *trois ans* par M. Boussingault, on trouve une expérience qui tendrait à faire croire que cette nitrification ne se réalise pas ; car des graines de lupin, ayant perdu leurs facultés germinatives, sont restées pendant cinq mois dans du sable contenant des cendres alcalines, le mélange humide étant constamment exposé au contact de 100 litres d'air sans donner le plus léger indice de nitre (1).

En faisant naître des plantes dans un sol calciné arrosé avec de l'eau pure, non plus en plein air, mais soit dans des appareils où l'atmosphère est confinée, soit sous une cloche où l'air est renouvelé continuellement, en passant d'abord sur de l'acide sulfurique purifié, auquel il abandonne l'ammoniaque sans y pouvoir prendre des composés nitreux (2), on voit le végétal fixer du carbone, de l'hydro-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, année 1854.

(2) Voici comment, dans son Mémoire sur l'eau de la mer Morte, M. Boussingault s'exprime sur la nécessité de n'employer que de l'acide sulfurique purifié lorsqu'il s'agit de retenir l'ammoniaque d'un courant d'air qui doit traverser une cloche sous laquelle on fait végéter des plantes.

« Aussi est-ce une précaution en quelque sorte élémentaire que d'éli-
» miner d'abord les composés nitreux de l'acide sulfurique que l'on destine,
» soit à dessécher des gaz, soit à retenir l'ammoniaque d'un courant rapide
» d'air atmosphérique. En la négligeant, les gaz entraîneraient certaine-
» ment des vapeurs nitreuses, pour peu qu'il s'en trouvât dans les appa-
» reils dessiccateurs ou purificateurs.

» Dans des expériences faites au Conservatoire des Arts et Métiers, j'ai
» constaté, dans de nombreux échantillons d'acide sulfurique pris dans
» diverses fabriques, la présence de produits nitreux. En faisant passer
» pendant dix jours et dix nuits, dans un tube rempli de fragments de

gène, de l'oxygène qu'il prélève sur l'air ou sur l'eau; mais il résulte des expériences de M. Boussingault, que la récolte obtenue dans ces conditions ne renferme pas sensiblement plus d'azote que n'en contenait la semence; d'où on a conclu que l'azote gazeux de l'air n'est pas *directement* assimilable. Et la preuve que la résistance de l'azote gazeux de l'air à l'assimilation ne dépend en aucune façon ni des appareils ni des milieux où vivent les végétaux, c'est que, sans rien changer aux dispositions générales, si l'on donne au sol du terreau, des graines mortes devenues un véritable engrais, la plante, en se développant dans une atmosphère limitée, mais qui alors repose sur un terrain fertile, fixe de l'azote comme elle en fixe quand elle croît dans une terre fumée.

Ainsi, une graine mise dans un sol sans trace d'engrais, arrosée avec de l'eau pure, produira une plante qui, si elle est élevée à l'air libre, pourra porter des fleurs, donner des semences, et, après deux ou trois mois de végétation, l'analyse comparée accusera un gain d'azote de quelques milligrammes (il s'agit d'une seule plante issue d'une seule graine), sans qu'on puisse, avec certitude, en voir l'origine dans l'azote gazeux de l'air (1). Si cet azote intervient, c'est qu'alors, quittant l'état de gaz, il entre dans une de ces combinaisons azotées assimilables formées sous des influences non encore bien déterminées. Ces combinaisons, ammoniaques ou nitrates, sont, à n'en pas douter, l'origine première de l'azote des plantes et des animaux, comme l'admettait M. Boussingault dès 1837, lorsqu'il disait: « Si

---

» ponce imbibés d'une dissolution de carbonate de potasse pur, un courant
» rapide d'air atmosphérique qui traversait d'abord un flacon contenant
» 1 kilogramme d'un de ces acides sulfuriques du commerce, puis un long
» tube chargé de ponce imprégnée du même acide, l'air a entraîné assez de
» vapeurs nitreuses pour former une quantité très-notable de nitrate de
» potasse dans la ponce alcaline. »

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 5.

nous examinons quels peuvent être les gisements de l'azote, nous trouvons, en laissant en dehors les animaux, les végétaux ou leurs débris, qu'il n'y en a véritablement qu'un seul ; et ce gisement, c'est l'atmosphère. Il est donc extrêment probable que tous les êtres organisés, et par conséquent les plantes, ont emprunté leur azote à l'atmosphère, comme ils lui ont emprunté leur carbone. » Et se fondant, d'une part sur la périodicité des orages dans toute la région intertropicale, de l'autre sur l'expérience fondamentale de Cavendish montrant l'étincelle électrique, excitée dans l'air humide, produire de l'acide nitrique et de l'ammoniaque, M. Boussingault arrivait à cette conclusion : « Que c'est une force électrique, la foudre, qui prédispose l'azote de l'atmosphère à entrer dans la composition des êtres vivants. »

On voit maintenant que la question dont on s'est tant occupé est assez secondaire. Un fait avait été constaté : les plantes, en l'absence de fumier et des principes fertilisants qu'apportent les eaux pluviales, s'approprient l'azote en très-faible proportion ; il s'agissait d'en spécifier l'origine que, d'une manière générale, on savait déjà être l'atmosphère. Outre l'azote pur, l'atmosphère ne contenait-elle pas de l'azote à divers états de combinaison ? Dans le cas de l'affirmative, les eaux pluviales devaient contenir d'une manière permanente de l'ammoniaque, des nitrates et d'autres substances azotées. C'est ce que nous avons démontré ; mais cela ne veut pas dire que l'azote absorbé par les plantes, en dehors de celui du sol et des engrais, vient de cette seule source. Tout démontre que l'azote de l'air subit des transformations avant de devenir la nourriture des végétaux. Ces transformations ont lieu d'une manière continue. Les siècles, en s'accumulant, ont ainsi engendré le monde moderne, selon l'idée énoncée par M. Boussingault.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur la Triphénylamine, un produit de décomposition du bisulfite ammoniacal de l'aldéhyde cinnamique; par M. A. Gössmann (1).

La triphénylamine $C^{36}H^{15}Az = (C^{12}H^{5})^{3}Az$ se forme par un procédé analogue à celui qui donne naissance à l'amarine et à la lophine (2), c'est-à-dire parla distillation sèche du bisulfite ammoniacal d'aldéhyde cinnamique.

Pour préparer ce dernier composé, on agite de l'huile essentielle de cassia avec une solution concentrée de bisulfite d'ammoniaque, on exprime la masse cristalline qui se forme immédiatement, et on la lave avec de l'alcool à 80 ou à 90 pour 100.

Cette combinaison sèche est distillée avec de la chaux à une température modérée. On recueille dans le récipient un liquide ammoniacal dans lequel nage un produit huileux qui constitue la nouvelle base impure. Pour la purifier, on fait bouillir le produit de la distillation avec une solution de carbonate de soude jusqu'à ce que toute l'ammoniaque et les hydrogènes carbonés qu'il renferme aient été chassés. On lave le résidu oléagineux à plusieurs reprises avec de l'eau, on le déshydrate, et on le soumet à la distillation dans un courant de gaz hydrogène. Entre 140 et 150 degrés la base commence à passer à la distillation à l'état incolore. Il est bon de ne pas dépasser cette température.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome C, page 57 (nouvelle série, tome XXIV), octobre 1856.

(2) A. Gosmann, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLV, page 123.

A l'état de pureté la triphénylamine est un liquide oléagineux, incolore, mais se colorant bientôt au contact de l'air. Elle se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther, et difficilement dans l'eau. Ses sels s'altèrent au contact de l'air. Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré à la base pure, on obtient d'abord un liquide oléagineux, mais qui se prend en une masse de cristaux lorsqu'on y ajoute de l'alcool à 95 pour 100. La solution de ces cristaux dans l'alcool ordinaire donne avec une solution alcoolique de chlorure de platine un précipité jaune floconneux très-abondant et très-volumineux. Ce précipité se dissout dans l'alcool à 75 pour 100. Par l'évaporation spontanée, cette solution laisse déposer des cristaux rouge foncé, appartenant au système régulier. Ces cristaux renferment

$$C^{36}H^{16}AzCl + PtCl^2.$$

On obtient une autre combinaison lorsqu'on ajoute une solution alcoolique neutre de chlorure de platine à une solution alcoolique de la base pure; il se forme dans ce cas un précipité jaune grenu, qui renferme

$$C^{36}H^{15}Az, PtCl^2.$$

La constitution de cette base pourrait se représenter par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^{18}H^7 \\ C^{18}H^7 \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

qui représente une ammoniaque dans laquelle 2 équivalents d'hydrogène seraient remplacés par 2 équivalents de cinnamyle $C^{18}H^7$. S'il en était ainsi, l'alcaloïde en question serait une base imidée.

Pour décider cette question, on a fait réagir la base pure sur l'iodure d'éthyle. Il s'est formé un iodhydrate d'une base éthylée, qui a été mise en liberté par l'oxyde d'argent. Cette nouvelle base est un liquide oléagineux, inodore, peu solu-

ble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, fortement alcalin. Lorsqu'on la dissout dans l'acide chlorhydrique et qu'on ajoute à la solution du chlorure de platine, on obtient un précipité jaune-isabelle et cristallin d'un sel double qui renferme

$$C^{40}H^{20}Az\,Cl,\ Pt\,Cl^2.$$

Comme la base éthylée que renferme ce sel double possède les caractères d'une base ammoniée (1), il en résulte que l'alcaloïde primitif était lui-même une base nitrile. Il faut donc exprimer sa constitution par la formule

$$(C^{12}H^5)^3\,Az,$$

et celle de la base ammoniée par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5 \\ C^4\ H^5 \end{matrix}\right\}Az\,O.$$

La triphénylamine $(C^{12}H^5)^3Az$ se forme dans la distillation du bisulfite ammoniacal d'aldéhyde cinnamique par suite d'une décomposition profonde du groupe cinnamique.

**Sur la réaction du Chlorure de zinc sur l'Acide hippurique ;
par M. Gössmann (2).**

Lorsqu'on fait bouillir de l'acide hippurique avec une solution concentrée de chlorure de zinc, cet acide se dédouble en acide benzoïque et en glycocolle.

Mais lorsqu'on chauffe l'acide hippurique avec du chlorure de zinc anhydre, il se forme du benzonitrile ; 30 grammes

(1) Ce fait ne nous paraît pas suffisamment établi par les expériences de l'auteur, et jusqu'à plus ample informé nous préférons la formule qu'il rejette à celle qu'il a adoptée dans son Mémoire. (A. W.)

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome C, page 69 (nouvelle série, tome XXIV), octobre 1856.

d'acide hippurique peuvent donner 10 à 12 grammes de benzonitrile. On sait que ce dernier corps se produit aussi par la distillation sèche de l'acide hippurique (1).

Sur la formation du Sulfocyanure d'argent cristallisé; par M. Gössmann (2).

L'oxyde d'argent récemment précipité se dissout dans le sulfocyanure d'ammonium, en dégageant de l'ammoniaque. Il se forme un sel double. Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à la solution de ce sel, elle se trouble et laisse déposer bientôt des paillettes nacrées et incolores de sulfocyanure d'argent.

Sur le dosage de l'Acide borique; par M. A. Stromeyer (3).

On combine l'acide borique à la potasse, on ajoute un excès d'acide fluorhydrique pur, et on évapore à siccité dans une capsule en platine. Il faut ajouter assez d'acide fluorhydrique pour que, pendant l'évaporation, les vapeurs qui se dégagent rougissent le tournesol. Le précipité gélatineux de fluoborure de potassium KFl, $BoFl^3$, qui se forme d'abord, se dissout à chaud, et se dépose pendant l'évaporation en petits cristaux durs. La masse saline sèche est digérée à la température ordinaire avec une solution d'acétate de potasse à 20 pour 100. Cette solution dissout les fluorure, fluorhydrate de fluorure, chlorure, nitrate et phosphate potassiques, et même un peu le sulfate de potasse. Le fluoborate y est complétement insoluble. Les sels de soude s'y

---

(1) Limpricht et von Uslar, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI, page 194.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome C, page 76 (nouvelle série, tome XXIV), octobre 1856.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome C, page 82 (nouvelle série, tome XXIV), octobre 1856.

dissolvent également, quoique moins facilement. Quant aux autres bases qui pourraient être combinées avec l'acide borique, il faut les séparer préalablement en faisant bouillir ou en calcinant les combinaisons basiques à analyser avec du carbonate de potasse.

Après quelques heures de digestion, on rassemble le dépôt sur un filtre pesé, on lave avec une solution d'acétate de potasse, et finalement avec de l'alcool à 84 pour 100. On dessèche à 100 degrés et l'on pèse le fluoborate de potassium, sel dense qui se réduit en un petit volume. Pour préparer l'acide fluorhydrique, on emploie avec avantage des vases en gutta-percha, ainsi que le recommande M. Städeler.

Sur la formation artificielle de l'Acide cinnamique; par M. C. Bertagnini (1).

L'acide cinnamique se forme par la réaction du chlorure d'acétyle sur l'essence d'amandes amères. Des quantités équivalentes de ces deux substances ont été enfermées dans un tube bouché, et le mélange a été chauffé pendant huit à dix heures à une température de 120 à 130 degrés. En laissant refroidir, on a observé que le liquide, devenu brun, laissait déposer des cristaux incolores sur les parois du tube. Après avoir chauffé de nouveau pendant douze à quinze heures, on a ouvert les tubes, et l'on a observé un violent dégagement d'acide chlorhydrique. Le liquide épais ayant été épuisé par l'eau bouillante, la solution filtrée a laissé déposer des aiguilles brillantes, qui offraient tous les caractères de l'acide cinnamique. On peut aussi l'extraire du produit de cette réaction en épuisant celui-ci par l'ammoniaque et en précipitant la solution ammoniacale par un acide.

L'acide cinnamique que l'on obtient ainsi se forme en

---

(1) *Il nuovo Cimento*, tome IV, page 46.

vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{Essence d'amandes amères.}} + \underbrace{C^{4}H^{3}ClO^{2}}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = \underbrace{C^{18}H^{8}O^{4}}_{\text{Ac. cinnamique.}} + HCl.$$

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Nouvelles recherches sur la polarité des corps diamagnétiques ; par M. Tyndall (1).

Mémoire lu à la Société royale de Londres, le 20 décembre 1855.

Nous avons publié, dans ces *Annales*, le résumé de quelques expériences de M. Tyndall destinées à établir que, conformément à l'assertion de M. Wilhelm Weber, un corps diamagnétique soumis à l'influence des aimants présente à ses deux extrémités des pôles contraires à ceux qu'offrirait un corps magnétique placé dans les mêmes circonstances (2). Dans ces expériences, le corps diamagnétique étant mobile et suspendu à l'intérieur d'une puissante hélice magnétisante, on approchait de chacune de ses extrémités le pôle d'un barreau aimanté, et on les voyait manifester des propriétés opposées à celles des extrémités d'un barreau de fer doux placé dans les mêmes conditions. Bien que les faits observés fussent parfaitement concluants, M. Tyndall s'est proposé de fortifier sa démonstration, en renversant en quelque sorte la disposition de ses expériences ; au lieu de faire agir un aimant fixe sur un barreau diamagnétique mobile, il a fait agir un barreau diamagné-

---

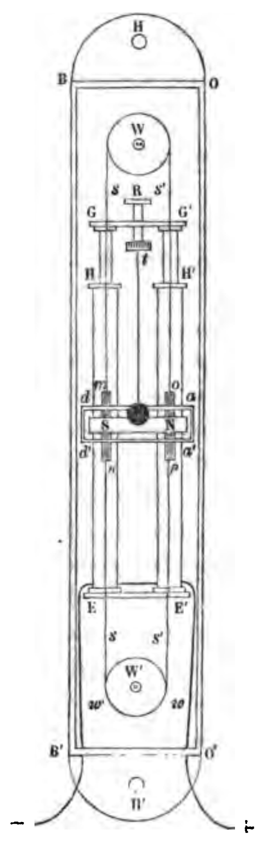
(1) *Transactions philosophiques* pour 1856.

(2) *Voyez* le cahier d'août 1855.

tique fixe sur un barreau mobile, et il a obtenu de la sorte des résultats entièrement concordants avec ceux de ses précédentes recherches.

M. Wilhelm Weber, consulté par M. Tyndall sur la meilleure disposition à donner aux expériences, lui a donné le plan d'un appareil très-sensible et très-exact qui lui a permis d'étendre ses recherches à des substances dans lesquelles il avait été jusqu'ici impossible de constater l'existence de la polarité diamagnétique. L'appareil imaginé par M. Weber, qui est représenté dans la figure ci-jointe, se compose essentiellement de deux hélices magnétisantes HE, H'E', *fig.* 1, que le courant traverse dans le même sens, et dans

Fig. 1.



l'intérieur desquelles se trouvent deux barreaux de la substance à éprouver, agissant sur un système astatique de deux barreaux aimantés, dont la projection verticale est représentée en NS, *fig.* 1, et la projection horizontale en SN, S'N', *fig.* 2. Les hélices ont 482 millimètres de hau-

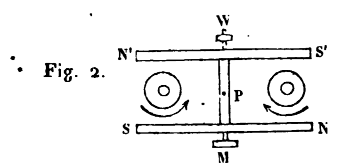


Fig. 2.

teur, 20^{mm},3 de diamètre intérieur, 33 millimètres de diamètre extérieur, et leurs axes se trouvent à 101 millimètres de distance l'une de l'autre. Le fil de cuivre recouvert de soie qui les constitue (1) est enroulé sur deux tubes de cuivre dont les extrémités supérieures G et G' dépassent de quelques centimètres les extrémités supérieures des hélices. Les barreaux diamagnétiques *mn*, *op* sont fixés à une corde sans fin *ss'* qui passe sur les deux poulies W et W', de manière qu'on peut à volonté les placer tous les deux à la hauteur du milieu des hélices ou les déplacer en sens inverse de quantités égales, à partir de cette position. Le système astatique se compose de deux barreaux aimantés égaux SN et S'N', *fig.* 2, situés dans un même plan horizontal et réunis par une tige transversale en cuivre P, suspendue elle-même par un faisceau de fils de soie sans torsion au support R*t*, *fig.* 1. Les deux barreaux sont placés à l'intérieur d'une boîte en cuivre rouge *ada'd'*, *fig.* 1, qui sert à arrêter leurs oscillations; un miroir, représenté par un cercle noir sur la figure, est invariablement lié au système, et l'observation de l'image d'une règle divisée, réfléchie par le miroir, permet d'en apprécier les plus petits déplacements angulaires. Par suite de la disposition de l'appareil,

(1) M. Tyndall n'en donne pas les dimensions.

si les deux hélices et les deux barreaux aimantés étaient parfaitement identiques et si les deux barreaux se trouvaient exactement à la hauteur du milieu des hélices, les actions des hélices sur les barreaux se feraient rigoureusement équilibre. Il n'en est jamais ainsi; et lorsque, après avoir bien ajusté l'appareil, sans introduire de barreaux diamagnétiques dans l'axe des hélices, on fait passer le courant, on observe toujours une légère déviation du système astatique. On a soin de la détruire par l'action d'un circuit auxiliaire placé à quelque distance, et l'on n'introduit les barreaux diamagnétiques que lorsque le passage ou l'interruption du courant ne détermine plus de déviation appréciable. Si les barreaux diamagnétiques ont la position indiquée sur la figure, c'est-à-dire si leurs milieux sont exactement à la hauteur des axes des aimants, l'action des barreaux sur les aimants est nulle; mais si par le mouvement des poulies W et W′ on amène les extrémités opposées des deux barreaux diamagnétiques *mn* et *op* à se trouver dans le plan horizontal qui contient les axes des aimants, il est facile de voir que ces extrémités étant des pôles de nom contraire, doivent exercer sur le système astatique des actions concordantes. On doit donc observer une déviation si ces actions sont sensibles, et en remplaçant les barreaux diamagnétiques par des barreaux de fer doux, on peut reconnaître si les pôles des corps diamagnétiques sont semblables ou contraires à ceux des corps magnétiques. L'expérience montre qu'ils sont contraires dans tous les cas. On reconnaît aussi que toutes les substances faiblement magnétiques, telles que l'oxyde de fer, le sulfate de nickel, etc., agissent exactement dans le même sens que le fer doux; il n'y a de différence que dans la grandeur de l'action. Il est essentiel, dans ces observations, d'éviter toutes les déviations accidentelles dues soit à l'agitation du sol, soit aux courants d'air qui peuvent exister dans la boîte où tout l'appareil est contenu. On y parvient en fixant l'appareil à un mur vertical

très-solide, en ayant soin de n'opérer qu'aux heures où le sol des rues voisines n'est pas ébranlé par le passage des voitures et en introduisant dans la boîte du coton ou des morceaux de papier qui ne permettent pas aux courants d'air de s'établir, tout en laissant parfaitement libre le mouvement des barreaux aimantés (1).

Le tableau suivant contient les résultats des expériences. On y désigne par déviation la différence des deux positions où se place le système astatique lorsqu'on fait successivement prendre aux barreaux soumis à l'expérience deux positions symétriques par rapport au plan horizontal qui contient les axes des aimants (2). Cette déviation est exprimée en divisions de la règle graduée dont l'image s'observe dans le miroir mobile avec les aimants; on l'a affectée du signe — lorsqu'elle indique la polarité propre aux corps diamagnétiques, et du signe + lorsqu'elle indique la polarité propre aux corps magnétiques. Les expériences mentionnées dans le tableau ont été faites avec une pile de 5 éléments de Grove (3).

---

(1) M. Tyndall a rendu témoins de ses principales expériences un assez grand nombre de savants, notamment MM. Faraday, Marcet et de la Rive.

(2) Dans un certain nombre d'expériences, on a donné successivement au courant deux directions opposées. Les déviations observées n'ont pas été en général égales, et c'est leur valeur moyenne qu'on a inscrite dans le tableau.

(3) Les effets observés n'augmentaient pas beaucoup lorsqu'on augmentait la puissance du courant. La polarité des substances éprouvées devenait sans doute plus énergique, mais les forces qui tendaient à ramener le système astatique dans sa position d'équilibre devenaient également plus intenses, et il se produisait une sorte de compensation.

NOMS DES SUBSTANCES.	FORME ET DIMENSIONS DES BARREAUX.				DÉVIATION
	Première série d'expériences.				
		mm		mm	
Bismuth..............	Cylindres de	76,2	de longueur et	17,8 de diam..	— 40,00
Cuivre...............	Id.	76,2	»	17,8.........	+ 1,00
Antimoine............	Id.	76,2	»	17,8.........	— 10,00
Verre pesant..........	Prismes de	76,2	de longueur,	15,2 de largeur	
	et	12,7	d'épaisseur..	....	— 4,00
Spath calcaire.........	Cylindres de	76,2	de longueur et	17,8 de diam..	— 2,00
	Seconde série d'expériences.				
		mm		mm	
Bismuth..............	Cylindres de	76,2	de longueur et	17,8 de diam..	— 75,00
Marbre statuaire.......	»	101,6	»	17,8.........	— 5,00
Phosphore............	»	88,9	»	15,9.........	— 4,00
Soufre...............	»	152,4	»	17,8.........	— 2,75
Nitre................	»	88,9	»	17,8.........	— 1,75
Cire.................	»	101,6	»	17,8.........	— 1,25
Eau distillée (1).......	»	101,6	»	16,5.........	— 4,00
Sulfure de carbone.....	»	101,6	»	16,5.........	— 5,[illegible]
Ardoise de Penrhyn....	»	101,6	»	17,8.........	+ 65,00
Ardoise de Caërmarthen.	»	101,6	»	17,8.........	+ 85,00
Perchlorure de fer solide	»	96,5	»	12,7.........	Positive ; les barreaux aimantés viennent frapper les hélices.
Sulfate de fer solide....	»	114,3	»	17,8.........	+240,00
Prussiate rouge de pot..	»	114,3	»	16,5.........	+ 49,00
Carbonate de fer.......	»	101,6	»	12,7.........	+555,00
Dissolution de sulfate de fer dissous..........	»	101,6	»	16,5.........	+100,00
Dissolution de chlorure de nickel...........	»	91,4	»	16,5.........	+ 43,00
Dissolution de chlorure de cobalt...........	»	91,4	»	16,5.........	+ 45,00
Bismuth en poudre.....	»	76,2	»	17,8.........	— 37,00

(1) L'eau distillée, tous les liquides et les substances pulvérulentes étaient renfermés dans de petits tubes de verre extrêmement minces.

On doit particulièrement remarquer dans ce tableau les expériences relatives aux substances non conductrices; elles sont entièrement à l'abri des objections par lesquelles on avait contesté l'existence de la polarité diamagnétique lorsque M. Weber l'avait annoncée pour la première fois.

Observations météorologiques faites à l'Observatoire impérial de Paris. — DÉCEMBRE 1856.

Jours du mois.	9 heures du mat. Temps vrai. Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corr.	Hygromètre.	Midi. Temps vrai. Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corr.	Hygromètre.	3 heures du soir. Temps vrai. Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corr.	Hygromètre.	6 heures du soir. Temps vrai. Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corr.	Hygromètre.	9 heures du soir. Temps vrai. Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corr.	Hygromètre.	Minuit. Temps vrai. Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corr.	Hygromètre.	Thermom. Maxima.	Thermom. Minima.	État du ciel à midi.	Vents à midi.
1	755,84	0,1	90	755,78	1,8	82	755,76	2,3	79	755,84	0,6	91	754,99	0,7	93	75',61	0,1	95	2,6	—0,4	Nuageux ; cumulus.....	N O ass. fa.
2	756,51	—2,5	97	757,54	—0,8	87	757,31	—1,3	90	758,91	—2,8	95	759,03	—3,6	96	758,74	—2,6	96	»	—4,1	Beau ; vapeurs.........	N O. faible.
3	756,02	—1,6	93	754,73	—0,2	93	752,30	0,2	95	751,41	0,3	98	752,87	0,6	99	754,65	0,6	99	1,0	—4,0	Couvert................	S. tr. faib.
4	761,11	0,5	98	762,02	1,0	88	761,62	1,0	85	760,65	0,7	94	760,45	0,0	95	758,77	—0,2	95	1,0	—0,9	Couvert ; vapeur.......	N. faible.
5	753,38	3,0	99	753,29	5,9	99	753,00	9,0	100	750,99	8,6	100	750,57	7,4	100	750,02	8,8	98	9,1	—0,4	Couvert	S.S E faib.
6	753,99	10,6	96	754,52	12,6	86	754,29	12,2	90	754,97	11,4	92	754,94	11,6	90	755,26	11,4	91	13,3	»	Couvert ; qq. éclaircies.	S O. faible.
7	755,71	11,8	81	755,68	13,7	74	755,25	13,5	76	755,69	11,6	81	755,02	11,6	82	754,95	10,6	83	13,8	11,2	Eclaircies ; nuages	S.O. fort.
8	754,48	9,1	84	754,06	12,0	79	752,07	12,2	94	750,94	12,8	80	752,00	10,6	84	752,52	12,3	85	12,8	8,2	Couvert................	S. faible.
9	753,03	9,7	88	750,40	12,0	77	748 33	14,6	69	748,27	12,6	76	747,88	11,6	80	747,31	11,6	79	14,8	4,3	Couvert	S.S E.as. fo
10	745,98	12,5	75	746,41	13,0	79	745,58	13,3	79	747,40	11,5	86	748,60	9,6	91	748,74	8,7	94	14,4	11,1	Couv.; vap ; qq. éclairc	S.S.O. t.-fo
11	749,89	8,8	83	750,23	10,0	77	750,14	10,1	83	748,96	8,7	92	746,28	9,6	89	744,52	8,2	85	10,5	7,1	Beau ; cumulus.........	S. O. as. fo.
12	748,54	7,8	90	747,33	11,0	87	743,53	11,0	90	739,77	10,5	98	740,46	9,3	84	740,58	7,9	88	11,1	3,2	Nuageux ; nimbus.	S S O. faib
13	737,85	8,6	99	736,22	10,8	79	737 28	10,9	79	731,92	8,9	87	736,38	8,2	90	738,35	7,6	90	11,2	6,9	Couv.; éclairc. par mom.	S.S.O. viol.
14	743,89	7,0	91	745,74	8,6	84	747,23	8,6	83	749,59	7,4	88	751,80	6,9	91	754,59	6,2	91	8,8	6,8	Très-nuageux...........	O. faible.
15	761,23	5,4	87	762,51	7,2	71	763,69	6,9	72	765,58	4,5	85	767,04	3,4	90	767,95	2,6	89	7,4	5,1	Beau ; vapeurs.........	N.N.O. faib.
16	770,78	0,2	95	770,79	2,2	79	770,59	2,2	80	770,99	0,5	87	771,28	0,0	89	770,60	—0,8	90	»	—0,2	Beau ; vapeurs.........	N. E faible
17	769,11	—2,6	93	768,45	—1,9	91	767,02	—1,5	93	766,94	—2,2	96	765,97	—2,8	96	764,40	—3,8	97	—1,5	—3,0	Vapeurs................	N.O faible.
18	759,11	1,0	96	757,23	2,0	96	755,99	1,9	96	756,48	1,8	96	757,98	1,8	97	759,76	1,8	97	+2,2	—4,5	Couvert ; pluie fine....	S. faible
19	763,82	3,1	98	764,62	5,1	98	765,79	6,4	95	767,04	6,0	94	768,35	5,0	81	768,64	2,8	90	+6,6	1,2	Brouillard ; pluie fine..	N O. faible
20	770,55	0,9	97	770,19	4,3	85	770,08	5,1	88	770,47	4,5	90	771,36	4,0	92	771,12	4,3	90	5,4	0,1	Cumulus ; qq éclaircies	S.S.O faib.
21	771,63	3,8	92	771,16	4,2	89	769,94	3,9	90	769 20	3,4	92	768,77	3,4	92	768,30	3,4	92	4,2	2,9	Couvert................	S.S.O. faib.
22	764,20	2,2	93	762,87	2,3	92	761,17	2,4	95	759,53	2,6	93	758,85	2,8	94	757,75	3,0	94	3,1	2,2	Couvert................	O.S.O. faib.
23	756,87	4,9	95	756,80	6,8	95	757,27	6,4	83	757,21	5,8	85	756,56	4,6	88	754,96	3,5	92	6,8	2,6	Couvert................	O. faible
24	746,49	4,8	96	742,91	7,0	92	740,25	5,8	89	737,92	5,7	94	736,31	3,8	95	733,87	2,4	97	7,1	3,4	Couvert ; nimbus.......	O.S.O. as fa
25	730,85	2,8	93	729,64	4,2	81	728,93	4,5	83	728,37	2,8	90	727,97	2,1	91	727,41	0,7	95	4,7	2,2	Eclaircies ; cumulus...	S.O. faible.
26	728,14	0,7	95	729,00	2,0	89	730,03	1,4	86	731,15	1,2	90	732,12	0,6	93	733,13	0,8	93	2,5	0,4	Couvert................	O.S.O. faib
27	738,06	0,1	95	739,26	2,5	86	741,05	2,4	85	742,82	0,3	90	743,66	—0,6	90	743,92	—1,6	91	3,0	—0,4	Couvert................	O. ass. fort
28	742,78	—0,2	93	743,56	1,0	85	745,50	0,7	85	748,90	0,3	86	751,76	—1,7	89	753,34	—2,5	90	2,5	—1,6	Couvert................	N. E. faible
29	759,30	—1,1	93	760,48	2,3	81	761,61	3,6	79	763,01	1,1	88	764,08	1,7	89	763,75	1,2	89	3,8	—2,6	Beau ; vapeurs.........	N.O. faible
30	765,50	3,3	94	765,63	4,3	94	765,71	5,4	94	765,81	5,4	96	766,14	6,7	99	766,21	7,3	99	»	1,2	Couvert................	O. ass. fort
31	766,97	6,2	97	766,42	7,6	96	766,07	8,6	90	766,26	7,2	94	766,26	6,6	95	765,75	6,2	95	9,1	3,9	Couvert................	S. O. faible.

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 33^{mm},87 ; terrasse, 29^{mm},09.

DIFFRACTION DE LA LUMIÈRE PRODUITE PAR UNE FENTE TRÈS-ÉTROITE;

PAR M. QUET,
Recteur de l'Académie de Grenoble.

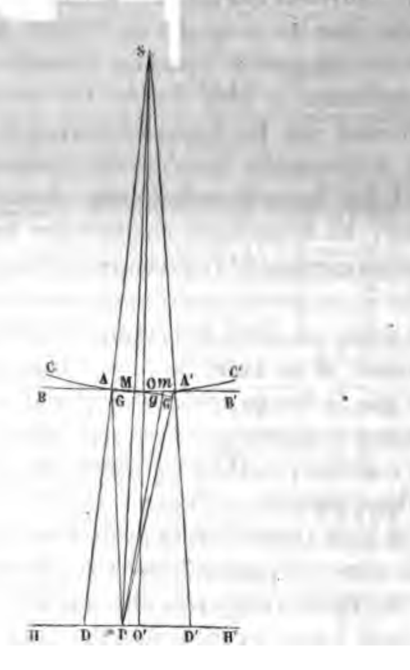
§ I. — *Préliminaires.*

La constitution du filet de lumière qui passe à travers une fente très-étroite présente quelques particularités curieuses et diverses lois qui sont, il est vrai, contenues implicitement dans les intégrales de Fresnel, mais qui n'ont pas encore été dégagées de toutes ces formules et n'ont pas reçu leur expression la plus simple. On sait par la théorie et l'expérience que les franges extérieures brillantes et obscures se propagent dans l'ombre géométrique de l'écran suivant des lignes hyperboliques. Avant de pénétrer dans l'ombre, les hyperboles commencent leurs cours dans la projection conique de l'ouverture, et l'on ne paraît pas avoir cherché si ces parties intérieures conservent ou non la propriété d'être des lieux de maxima ou de minima d'intensité lumineuse. D'un autre côté, on a remarqué depuis longtemps que la frange centrale devient tour à tour brillante et obscure, à mesure que l'on approche de la fente l'écran qui la contient; mais on ne paraît pas avoir reconnu que les franges latérales présentent des propriétés analogues et que l'on peut tracer dans la projection conique de la fente, sur un plan perpendiculaire à ses bords parallèles, une série de lignes composées chacune d'arcs consécutifs offrant tour à tour les caractères des maxima et des minima d'intensité. Si, à ces variations d'aspect que présentent les franges intérieures, on ajoute le phénomène des plages dont un exemple a été étudié par Fresnel, on aura tous les faits dont il faut chercher la cause et les lois, en ayant soin de vérifier la théorie par l'expérience. M. Knochenhauer, dans

intitulé : *Die Undulations theorie des litchtes,*
9, et M. Cauchy, dans les *Comptes rendus de*
des Sciences pour l'année 1842, tome XV, se
és de la diffraction produite par les fentes étroites.
ureux si mes recherches ne paraissent pas inu-
es travaux de ces physiciens géomètres.

§ II. — *Théorie générale.*

uis la figure comme pour le cas de la dif-
bords rectilignes et pa-



S est le point lumineux. Par ce point on suppose mené un plan perpendiculaire aux bords de la fente.

BB', AA', CAA'C' sont les sections de l'écran, de la fente qu'il porte et de la surface de l'onde.

AD, A'D' représentent les limites du tronc de cône dont

le sommet est en S et qui projette la fente derrière l'écran BB'.

SOO' est une droite passant par le point lumineux et le milieu O de l'arc AA'. Elle sera supposée perpendiculaire au plan BB' de la fente, en sorte qu'elle sera une droite de symétrie.

HH' est la section du plan qui reçoit la lumière et qui est supposé perpendiculaire à l'axe SOO'.

P est le point de cette section pour lequel on se propose de déterminer l'intensité lumineuse.

M est l'intersection de la droite SP et de l'arc CAA'C'.

GMG' est un arc décrit avec le rayon PM autour du point P, et limité aux rayons vecteurs PA, PA'.

m est un point quelconque de la surface de l'onde CAA'C', pris dans l'intervalle AA', et *g* est l'intersection du rayon vecteur P*m* avec l'arc GMG'.

Je pose d'abord

$$(1) \qquad SA = a, \quad SP = a + p, \quad Mm = z, \quad \frac{mg}{\lambda} = \frac{v^2}{4},$$

et j'ai

$$(2) \qquad v = z\sqrt{\frac{2(a+p)}{ap\lambda}}.$$

Je désigne par $\frac{1}{2}h$ l'intensité de la lumière au point P, en prenant pour unité celle qui aurait lieu en ce point si l'écran BB' n'existait pas. D'après la théorie connue de la diffraction, et en désignant par λ la longueur d'une ondulation, on a (voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 388)

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} h &= \left(\int_0^{v'} dv \cos\pi\frac{v^2}{2} + \int_0^{v} dv \cos\pi\frac{v^2}{2}\right)^2 \\ &+ \left(\int_0^{v'} dv \sin\pi\frac{v^2}{2} + \int_0^{v} dv \sin\pi\frac{v^2}{2}\right)^2. \end{aligned} \right.$$

Les limites de ces intégrales se rapportent aux bords A et A'

de la fente; pour ces limites on a

$$(4)\qquad v = \mathrm{MA}\sqrt{\frac{2(a+p)}{ap\lambda}},\qquad v' = \mathrm{MA}'\sqrt{\frac{2(a+p)}{ap\lambda}},$$

$$(5)\qquad (v+v') = e\sqrt{\frac{2(a+p)}{ap\lambda}},$$

e désigne l'arc AA′. Je représenterai par 2γ le second membre de l'équation (5), et j'aurai

$$(6)\qquad v + v' = 2\gamma,$$

$$(7)\qquad \gamma = e\sqrt{\frac{a+p}{ap\lambda}};$$

2γ s'appelle la valeur tabulaire de l'ouverture AA′.

En désignant par P, Q, les deux séries convergentes qui suivent:

$$(8)\qquad \begin{cases} \mathrm{P} = \dfrac{\pi v^3}{1.3} - \dfrac{\pi^3 v^7}{1.3.5.7} + \dfrac{\pi^5 v^{11}}{1.3.5.7.9.11} - \ldots, \\[2ex] \mathrm{Q} = v - \dfrac{\pi^2 v^5}{1.3.5} + \dfrac{\pi^4 v^9}{1.3.5.7.9} - \ldots, \end{cases}$$

et en effectuant par parties les intégrations indiquées dans la formule (3), on a

$$(9)\qquad \begin{cases} \displaystyle\int_0^v dv \cos\pi\frac{v^2}{2} = \mathrm{P}\sin\pi\frac{v^2}{2} + \mathrm{Q}\cos\pi\frac{v^2}{2}, \\[2ex] \displaystyle\int_0^v dv \sin\pi\frac{v^2}{2} = \mathrm{Q}\sin\pi\frac{v^2}{2} - \mathrm{P}\cos\pi\frac{v^2}{2}. \end{cases}$$

Si on désigne par P′, Q′ ce que deviennent P, Q lorsqu'on change v en v' dans les formules (8), on aura aussi

$$(10)\qquad \begin{cases} \displaystyle\int_0^{v'} dv \cos\pi\frac{v^2}{2} = \mathrm{P}'\sin\pi\frac{v'^2}{2} + \mathrm{Q}'\cos\pi\frac{v'^2}{2}, \\[2ex] \displaystyle\int_0^{v'} dv \sin\pi\frac{v^2}{2} = \mathrm{Q}'\sin\pi\frac{v'^2}{2} - \mathrm{Q}'\cos\pi\frac{v'^2}{2}. \end{cases}$$

Au moyen des formules (9), (10), l'équation (3) devient

$$(11)\quad \left\{ \begin{aligned} h = & P^2 + Q^2 + P'^2 + Q'^2 + 2(PP' + QQ') \cos \pi \frac{v'^2 - v^2}{2} \\ & + 2(QP' - Q'P) \sin \pi \frac{v'^2 - v^2}{2}. \end{aligned} \right.$$

Si on fait varier la position du point P dans l'intervalle DD' de la projection conique de la fente et que l'on prenne v comme variable indépendante, on tire de l'équation (11), en ayant égard à l'équation (6), et en remarquant que les formules (8) donnent

$$(12)\quad \frac{dQ}{dv} = 1 - \pi v P, \quad \frac{dP}{dv} = \pi v Q, \quad P \frac{dP}{dv} + Q \frac{dQ}{dv} = Q,$$

$$(13)\quad \frac{1}{4} \frac{dh}{dv} = X \sin \pi \frac{v'^2 - v^2}{4},$$

on a posé, pour plus de simplicité,

$$(14)\quad X = (Q - Q') \sin \pi \frac{v'^2 - v^2}{4} + (P + P') \cos \pi \frac{v'^2 - v^2}{4};$$

on tire aussi de l'équation (13)

$$(15)\quad \frac{1}{4} \frac{d^2 h}{dv^2} = \frac{dX}{dv} \sin \pi \frac{v'^2 - v^2}{4} - \pi \gamma X \cos \pi \frac{v'^2 - v^2}{4}.$$

Pour connaître les points de l'écran HH' pour lesquels l'intensité de la lumière est maximum ou minimum, je n'ai qu'à égaler à zéro le second membre de l'équation (13), ce qui fournit les deux équations distinctes

$$(16)\quad v'^2 - v^2 = 4n,$$

$$(17)\quad X = 0;$$

n désigne dans ces équations un nombre entier positif ou négatif. Les formules (5), (6), (11), (15), (16), (17) conviennent non-seulement aux points de l'écran HH' qui sont placés dans l'intervalle DD' de la projection conique de la fente, mais aussi aux points qui correspondent aux parties

dans l'ombre géométrique de l'écran BB'. On y
et ν' positifs, lorsque le point P sera sur DD', et
ifs, lorsque ce point sera sur DH ou sur D'H'.
nules sont donc tout à fait générales. Pour plus de
i é, on pourra y regarder ν' comme positif et plus
e ν, ce qui revient à les appliquer aux points situés
ment; on ne restreint pas ainsi la généralité de la
isque les phénomènes doivent être exactement sy-
ır OH et OH', comme le montrent les formules,
i est d'ailleurs é à priori. Avec cette supposi-
tion, n sera toujours positif. s distinguerons maintenant les franges extérieures à la projection conique de la fente et les franges intérieures.

§ III. — *Des franges extérieures.*

Les quantités ν et ν' qui entrent dans les équations (16), (17), se rapportent aux deux bords A et A'; d'après la dernière équation (1) on a

$$(18) \qquad \frac{\nu^2}{4} = \frac{AG}{\lambda}, \quad \frac{\nu'^2}{4} = \frac{A'G'}{\lambda}.$$

D'après cela, l'équation (16) peut d'abord s'écrire ainsi :

$$A'G' - AG = n\lambda.$$

Si on remarque que GP = G'P, on pourra aussi écrire

$$(19) \qquad A'P - AP = n\lambda.$$

On voit par là que l'on peut énoncer la proposition suivante : Si on décrit une suite d'hyperboles du second degré, ayant leurs foyers aux bords opposés A, A' de la fente, et telles, que la différence des distances de chaque point de l'une quelconque de ces courbes aux deux bords de la fente soit égale à un nombre entier d'ondulations, les parties de ces courbes placées au delà de l'écran seront des lieux de maxima ou de minima d'intensité lumineuse. Cette propo-

sition s'applique tout aussi bien à l'intérieur de la projection conique de la fente qu'à l'extérieur.

L'hyperbole correspondant à $n = 0$ coïncide avec l'axe de symétrie OO′, et par suite est entièrement contenue dans le cône de projection. Les autres hyperboles commencent leur cours dans ce cône, puis elles pénètrent généralement des deux côtés dans l'ombre géométrique de l'écran, et s'y propagent indéfiniment. Ce sont ces prolongements dans l'ombre qu'il s'agit d'examiner maintenant. Considérons d'abord les caractères différentiels des maxima et des minima.

La formule (15) se réduit pour toutes les hyperboles de l'équation (16) à

$$(20) \qquad \frac{1}{4}\frac{d^2h}{dv'^2} = -\pi\gamma(P + P'),$$

P sera négatif pour les arcs qui s'étendent dans l'ombre BAD; je mets son signe en évidence et j'ai

$$(21) \qquad \frac{1}{4}\frac{d^2h}{dv^2} = -\pi\gamma(P' - P).$$

Lorsque v et v' sont notablement plus grands que l'unité, ce qui aura lieu pour les points suffisamment éloignés de la limite AD de l'ombre, les valeurs de P, Q peuvent être remplacées par des formules très-commodes que j'ai démontrées dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, tome XLVI, page 396, et qui sont :

$$(22) \qquad \begin{cases} P = M + \frac{1}{2}\left(\sin\pi\frac{v^2}{2} - \cos\pi\frac{v^2}{2}\right), \\ Q = -N + \frac{1}{2}\left(\sin\pi\frac{v^2}{2} + \cos\pi\frac{v^2}{2}\right). \end{cases}$$

En posant

$$(23) \qquad \begin{cases} M = \frac{1}{\pi v}\left(1 - \frac{1.3}{\pi^2 v^4} + \frac{1.3.5.7}{\pi^4 v^8} - \ldots\right), \\ N = \frac{1}{\pi^2 v^3}\left(1 - \frac{1.3.5}{\pi^2 v^4} + \frac{1.3.5.7.9}{\pi^4 v^8} - \ldots\right), \end{cases}$$

on aurait des formules analogues pour P′ et Q′.

Les équations (16) montrent que sur les hyperboles re-sentées par elles, les arcs $\frac{\pi v^2}{2}$, $\frac{\pi v'^2}{2}$ ont même sinus et même cosinus ; il suit de là que $P' - P$ se réduit à $M' - M$ et que l'on a

$$\frac{1}{4}\frac{d^2h}{dv^2} = \pi\gamma(M - M'),$$

par suite

$$\frac{1}{4}\frac{d^2h}{dv^2} = \frac{4\gamma^2}{vv'} - \frac{3.5.2\gamma(v'^5 - v^5)}{\pi^2 v'^5 v^5} + \ldots$$

Pour des valeurs de v et v' notablement plus grandes que l'unité, la valeur précédente de $\frac{d^2h}{dv^2}$ peut se réduire à son premier terme, qui est positif. Donc les branches d'hyperboles correspondant à l'équation (16) sont des lieux de minima d'intensité, dans leurs parties situées hors du cône projetant de la fente, pour peu qu'on les considère loin de la limite de l'ombre ; elles donnent donc une série de franges sombres. Les franges brillantes qui se propagent dans l'ombre de l'écran ne correspondent pas à l'équation (16).

Examinons maintenant l'équation (17) qui, après le changement du signe de v, devient

$$(24)\qquad 0 = (Q + Q')\sin\pi\frac{v'^2 - v^2}{4} - (P' - P)\cos\pi\frac{v'^2 - v^2}{4};$$

on tire de (22) :

$$Q + Q' = -(N + N') + \sin\pi\frac{v'^2 + v^2}{4}\cos\pi\frac{v'^2 - v^2}{4}$$
$$+ \cos\pi\frac{v'^2 + v^2}{4}\cos\pi\frac{v'^2 - v^2}{4},$$

$$P' - P = M' - M + \cos\pi\frac{v'^2 + v^2}{4}\sin\pi\frac{v'^2 - v^2}{4}$$
$$+ \sin\pi\frac{v'^2 + v^2}{4}\sin\pi\frac{v'^2 - v^2}{4}.$$

Ces valeurs réduisent l'équation (24) à

$$(25)\qquad o = (N' + N)\sin\pi\,\frac{v'^2 - v^2}{4} + (M' - M)\cos\pi\,\frac{v'^2 - v^2}{4}.$$

Or, pour peu que v et v' soient notablement plus grands que l'unité, les premiers termes de N et N' deviennent très-petits ; dès lors on peut négliger N et N' comme insensibles et réduire l'équation (25) à

$$(M' - M)\cos\pi\,\frac{v'^2 - v^2}{4} = o$$

ou à

$$(26)\qquad v'^2 - v^2 = 4n + 2,$$

n étant un nombre entier.

Cette équation nous montre que les courbes représentées par (24) dégénèrent promptement en des branches d'hyperboles du second degré, ayant leurs foyers en A et A', comme cela s'est trouvé pour le système d'hyperboles de l'équation (16). Seulement l'axe réel, au lieu d'être égal à un nombre entier quelconque d'ondulations, est égal à un nombre impair quelconque de demi-ondulations.

La valeur de $\frac{dX}{dv}$ qui entre dans la formule (15) est, lorsque le signe de v est mis en évidence,

$$\frac{dX}{dv} = -\left(\frac{dQ}{dv} + \frac{dQ'}{dv'} + \pi\gamma(P' - P)\right)\sin\pi\,\frac{v'^2 - v^2}{4}$$
$$+\left(\frac{dP'}{dv'} - \frac{dP}{dv} - \pi\gamma(Q' + Q)\right)\cos\pi\,\frac{v'^2 - v^2}{4};$$

à l'aide des formules (12) cette valeur devient

$$\frac{dX}{dv} = \left(-2 + \pi\,\frac{v' + v}{2}(P' + P)\right)\sin\pi\,\frac{v'^2 - v^2}{4}$$
$$+\pi\,\frac{v' + v}{2}(Q' - Q)\cos\pi\,\frac{v'^2 - v^2}{4}:$$

les équations (22) donnent

$$P'+P=M'+M+\cos\pi\frac{v'^2+v^2}{4}\left(\sin\pi\frac{v'^2+v^2}{4}-\cos\pi\frac{v'^2+v^2}{4}\right)$$

$$Q'-Q=N-N'-\sin\pi\frac{v'^2-v^2}{4}\left(\sin\pi\frac{v'^2+v^2}{4}-\cos\pi\frac{v'^2+v^2}{4}\right),$$

par suite,

$$\frac{dX}{dv}=\left(-2+\pi\frac{v'+v}{2}(M'+M)\right)\sin\pi\frac{v'^2-v^2}{4}$$
$$+\pi\frac{v'+v}{4}(N-N')\cos\pi\frac{v'^2-v^2}{4}:$$

l'équation (15), appliquée aux courbes (24), pour lesquelles $X=0$, devient donc

$$\frac{1}{4}\frac{d^2h}{dv^2}=\sin^2\pi\frac{v'^2-v^2}{4}\left(-2+\pi\frac{v'+v}{2}(M'+M)\right)$$
$$+\pi\frac{v'+v}{2}(N-N')\sin\pi\frac{v'^2-v^2}{2}.$$

Lorsque les points considérés sont suffisamment éloignés de la limite de l'ombre géométrique, cette expression se réduit sensiblement à

$$\frac{1}{4}\frac{d^2h}{dv^2}=\sin^2\pi\frac{v'^2-v^2}{4}\left(\frac{(v'+v)^2}{2vv'}-2\right)$$
$$=-\frac{(v'-v)^2}{2vv'}\sin^2\pi\frac{v'^2-v^2}{4}.$$

Donc pour ces points l'intensité de la lumière est maximum. Les franges hyperboliques que nous considérons sont les lieux des franges brillantes qui se propagent dans l'ombre de l'écran ; elles alternent avec les hyperboles des franges sombres données par l'équation (16) : c'est ce que montre aisément la comparaison des équations (16) et (26).

La propagation hyperbolique des franges extérieures est connue depuis fort longtemps ; elle a été établie par des expériences très-nombreuses ; d'ailleurs elle était indiquée par des considérations géométriques. Mais ces considéra-

tions géométriques, très-suffisantes pour les investigations expérimentales, ne formaient pas une démonstration rigoureuse : la preuve en est évidente ; car elles s'appliquaient tout aussi bien aux franges sombres qu'aux franges brillantes, et on vient de voir que les premières seules se propagent sur des courbes rigoureusement hyperboliques. Fresnel lui-même paraît avoir regardé les considérations géométriques comme ne donnant qu'une approximation, puisque dans ses derniers travaux il donne la préférence à l'usage des intégrales, et détermine la position des franges sombres par des calculs très-laborieux. Knochenhauer, qui a trouvé l'équation (16), n'a pas formé l'équation (19), et n'a pas reconnu la loi qu'elle contient ; il n'a pas non plus interprété l'équation (17) qui se rapporte aux franges brillantes extérieures, ni assigné le caractère exclusif des franges données par l'équation (16), parce qu'il n'a pas connu les équations (22). Si on voulait calculer les valeurs de ν qui correspondent aux minima extérieurs, on pourrait le faire d'une manière beaucoup plus expéditive que ne l'a fait Fresnel ; on a en effet pour elles les équations

$$\nu'^2 - \nu^2 = 4n, \quad \nu' - \nu = 2\gamma,$$

d'où l'on tire

$$(27) \qquad \nu = \frac{n}{\gamma} - \gamma, \quad \nu' = \frac{n}{\gamma} + \gamma.$$

En mettant dans ces équations tous les nombres entiers pour n qui rendent ν positifs, on tirera les diverses valeurs de ν qui correspondent aux diverses franges extérieures recueillies par l'écran dont la position est connue par la valeur de γ ; les hyperboles qui correspondent aux valeurs négatives de ν ne coupent pas l'écran hors de la projection conique de la fente. Au moyen de ces formules on retrouve très-promptement les valeurs de ν que Fresnel a calculées péniblement pour ses neuf expériences. Je désigne par x la distance du point P à la limite D de l'ombre géométrique,

et j'ai en général

$$x = \nu \sqrt{\frac{(a+p)p\lambda}{2a}}.$$

C'est au moyen de cette expression et des valeurs de ν calculées pour les minima extérieurs, que Fresnel a déterminé la distance des franges sombres extérieures au bord D de l'ombre géométrique. Ce calcul peut se faire plus simplement; car si on met à la place de ν la valeur donnée par l'équation (27) on a, en ayant égard à l'équation (7),

(28) $$x = \frac{np\lambda}{e} - \frac{e(a+p)}{2a}.$$

Si l'on désigne par d la distance OD du bord de l'ombre à l'axe de symétrie OO', et par y la distance du point P à cet axe, on a

$$d = \frac{e(a+p)}{2a},$$

(29) $$y = \frac{np\lambda}{e}.$$

L'équation (28) permet de calculer facilement la valeur de x pour chaque frange sombre extérieure, et la valeur de y tirée de l'équation (29) permet de calculer la distance de ces franges à l'axe de symétrie. On obtient ainsi très-facilement les divers nombres que Fresnel a donnés. L'équation (29) représente les asymptotes des hyperboles (16) que l'on peut substituer aux hyperboles mêmes, lorsque l'écran HH' est suffisamment éloigné de la fente AA'.

Si on veut connaître l'intensité de la lumière sur les diverses hyperboles qui sont les lieux des franges sombres, on tire de l'équation (16) et de la formule (11), après le changement de signe de ν,

$$h = (P' - P)^2 + (Q' - Q)^2.$$

D'ailleurs $P' - P$ et $Q' - Q$ se réduisent à $M' - M, N - N'$;

on a donc

$$h = (M - M')^2 - (N - N')^2,$$

et lorsque ν et ν' sont assez grands,

$$h = \frac{4\gamma^2}{\pi^2 \nu^2 \nu'^2}.$$

§ IV. — *Des franges intérieures.*

Dans la projection conique de la fente, les points correspondants aux intensités maxima et minima se trouvent sur deux systèmes de courbes représentés par les équations (16), (17). Avant de les discuter et pour avoir aussitôt une idée nette des phénomènes assez compliqués qui se produisent, je vais chercher à représenter les phénomènes par une première approximation qui sera ordinairement suffisante. A cet effet j'examine ce que devient la formule (11), lorsque ν et ν' sont notablement plus grands que l'unité: les équations (22) donnent

$$P^2 + P'^2 + Q^2 + Q'^2 = 1 + M^2 + M'^2 + N^2 + N'^2 + M(S - C) + M'(S' - C') - N(S + C) - N'(S' + C'),$$

$$PP' + QQ' = MM' + NN' + \frac{1}{2} \cos\pi \frac{\nu'^2 - \nu^2}{2} + \frac{1}{2}[M(S' - C') + M'(S - C) - N(S' + C') - N'(S + C)],$$

$$QP' - Q'P = N'M - M'N + \frac{1}{2} \sin\pi \frac{\nu'^2 - \nu^2}{2} + \frac{1}{2}[-M(S' + C') + M'(S + C) - N(S' - C') + N'(S + C)].$$

On a désigné par S et C le sinus et le cosinus de l'arc $\frac{\pi \nu^2}{2}$, et par S' et C' les mêmes lignes trigonométriques de l'arc $\frac{\pi \nu'^2}{2}$; on tire de là

$$(30)\quad \left\{ \begin{aligned} h = {} & 2 + 2M(S - C) + 2M'(S' - C') - 2N(S + C) \\ & - 2N'(S' + C') + M^2 + M'^2 + N^2 + N'^2 \\ & + 2(M'M + N'N)\cos\pi \frac{\nu'^2 - \nu^2}{2} \\ & + 2(N'M - NM')\sin\pi \frac{\nu'^2 - \nu^2}{2}. \end{aligned} \right.$$

Si on désigne par $\frac{1}{2}$ H l'intensité de la lumière qui aurait lieu en P si le bord A existait seul, et par $\frac{1}{2}$ H' celle du même point pour le seul bord A', on a

$$(31)\quad \begin{cases} H = 2 + M^2 + N^2 + 2M(S - C) - 2N(S + C), \\ H' = 2 + M'^2 + N'^2 + 2M'(S' - C') - 2N'(S' + C'). \end{cases}$$

Ces formules peuvent se déduire de l'équation (29) ; elles ont été démontrées directement dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 398. On tire de là

$$(32)\quad \begin{cases} \frac{1}{2} h = \frac{1}{2} H + \frac{1}{2} H' - 1 + (MM' + NN') \cos \pi \frac{\nu'^2 - \nu^2}{2} \\ \qquad + (MN' - M'N) \sin \pi \frac{\nu'^2 - \nu^2}{2}. \end{cases}$$

Cette formule montre que le phénomène produit par une fente étroite n'est pas, à l'intensité près, la superposition des franges produites isolément par chaque bord, mais que cependant cette superposition en donne une première approximation. En effet, lorsque ν et ν' sont assez grands, on peut réduire sensiblement l'équation (32) à

$$(33)\quad \frac{1}{2} h = \frac{1}{2} H + \frac{1}{2} H' - 1.$$

Si on construit les franges brillantes et sombres dues séparément à chaque bord, l'autre bord étant supposé reculé indéfiniment, et que l'on enlève ensuite à chaque bord une quantité de lumière égale à celle qu'il recevrait par la suppression de la fente et de l'écran, on aura très-approximativement les phénomènes de diffraction produits par la fente. Il suit de là qu'à l'intensité absolue près, le phénomène intérieur de diffraction produit par une fente étroite est approximativement la superposition des phénomènes qui seraient dus à chaque bord séparément.

Je ferai remarquer ici que l'intensité de la lumière au point P qui n'est pas la somme des intensités dues séparé-

ment à chacune des parties AM, A′M de la surface de l'onde est sensiblement le double de cette somme, lorsque les approximations précédentes sont permises. L'intensité de la lumière qu'aurait le point P en vertu de l'arc AM s'obtient en faisant $P' = 0$ dans l'équation (11) et est égale à $\frac{1}{2}(P^2 + Q^2)$; celle qu'il recevrait de la partie A′M serait de même égale à $\frac{1}{2}(P'^2 + Q'^2)$. La somme de ces intensités est $\frac{1}{2}(P^2 + Q^2 + P'^2 + Q'^2)$, ou, par approximation,

$$\frac{1}{2}\left[\begin{array}{l} 1 + M^2 + N^2 + M'^2 + N'^2 + M(S - C) \\ \quad + M'(S' - C') - N(S + C) - N'(S' + C') \end{array}\right].$$

L'équation (32) donne pour $\frac{1}{2} h$ la valeur

$$\begin{array}{l} 1 + \frac{1}{2}(M^2 + N^2 + M'^2 + N'^2) + M(S - C) \\ \quad + M'(S' - C') - N(S + C) - N'(S' + C'), \end{array}$$

qui, sans changer de degré d'approximation, se réduit à

$$1 + M(S - C) + M'(S' - C') - N(S + C) - N'(S' + C'):$$

ce qui est le double de la valeur réduite de

$$\frac{1}{2}(P^2 + Q^2 + P'^2 + Q'^2).$$

Les phénomènes si variés et si changeants que présente la diffraction dans la projection conique d'une fente étroite, s'expliquent maintenant avec facilité par le croisement des franges dues à chacun des bords. D'autres phénomènes, quoique non semblables, peuvent donner une idée assez claire de leur ensemble. Lorsque l'on reçoit dans l'œil la lumière réfléchie par la mince lame d'air comprise entre les deux lentilles de l'appareil de Newton, on parvient à voir, si l'obliquité est suffisante, deux systèmes d'anneaux à centres différents. Par le croisement des anneaux obscurs et brillants, il se produit des minima et des maxima d'intensité qui paraissent disposés sur des courbes sensiblement rectilignes et symétriques par rapport à la perpendiculaire

élevée au milieu de la ligne des centres dans le plan apparent des anneaux. Sur chacune de ces lignes se succèdent une série de maxima et de minima d'intensité de la même manière que dans le phénomène de diffraction des ouvertures étroites ; seulement on peut alors voir d'un seul coup cette disposition, tandis que ce n'est que par des observations successives que l'on arrive au même résultat dans le cas précité de diffraction ; des effets analogues sont encore produits et simultanément observés, lorque l'on étudie les anneaux de diffraction produits par deux ouvertures circulaires suffisamment rapprochées.

La frange brillante ou sombre de l'ordre n due au bord A correspond à une valeur de v donnée par la formule

$$v^2 = \frac{4n - 1}{2};$$

n étant impair pour les maxima de lumière et pair pour les minima (voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 397). Pour une frange de l'ordre n' due au bord A', on a de même

$$v'^2 = \frac{4n' - 1}{2},$$

d'où l'on tire pour le point de croisement

$$\frac{v'^2}{4} - \frac{v^2}{4} = \frac{n' - n}{2},$$

d'après les transformations qui conduisent de l'équation (18) à l'équation (19) ; on tire de là

$$\mathrm{A'P} - \mathrm{AP} = (n' - n)\,\frac{\lambda}{2}.$$

Si donc on construit une suite d'hyperboles ayant leurs foyers en A et A' et dont les axes réels sont égaux à un nombre entier de demi-ondulations, tous les points de croisement que nous considérons se trouveront sur ces hyperboles. Lorsque n' et n sont à la fois pairs ou impairs, la

différence $n' - n$ est paire, et alors les axes réels des hyperboles contiendront un nombre entier d'ondulations; les autres hyperboles correspondront au cas où les deux nombres n et n' sont l'un pair et l'autre impair. Lorsque $n' = n$ les arcs d'hyperboles se confondent avec l'axe de symétrie. Il est évident, en effet, que c'est sur cet axe que se croisent les franges de même ordre brillantes ou obscures, et c'est à ces croisements que l'on doit une suite de maxima et de minima alternatifs. Lorsque $n' - n = 2$, l'axe réel de l'hyperbole est égal à une ondulation entière. C'est sur les arcs de cette hyperbole que se croisent chaque frange sombre due au bord A et la frange sombre d'un ordre immédiatement supérieur provenant du bord A'; il y aura donc sur eux une suite de minima, mais il y aura aussi une suite de maxima, car ils sont le lieu des croisements de chaque frange brillante due au bord A, avec les franges brillantes d'un ordre immédiatement supérieur provenant de A'. L'hyperbole dont l'axe réel est égal à deux ondulations contient de même les croisements des franges, soit brillantes, soit obscures, venant de A avec les franges de même nature, mais d'un ordre supérieur de deux unités venant de A'; et ainsi de suite. Les franges brillantes ne se croisent que sur les hyperboles dont l'axe réel est d'un nombre entier d'ondulations, et il en est de même des franges obscures. C'est sur les hyperboles dont l'axe réel est un nombre impair de demi-ondulations que se croisent les franges brillantes dues à un bord avec les franges obscures au bord opposé. L'écran qui reçoit la lumière présentera donc des franges brillantes et des franges obscures lorsqu'il passera par les croisements des franges brillantes ou des franges obscures qui seraient dues à chacun des bords; mais il en présente aussi lorsqu'il ne passe par aucun de ces points de croisements. Il nous reste donc maintenant, après ces éclaircissement préalables, à examiner d'une manière générale et exacte tous les lieux des maxima et des minima

de lumière. Ces lieux sont donnés par les équations (16) et (17), que nous allons étudier.

Je considère en premier lieu le système de courbes représenté par l'équation (16). Nous avons déjà vu comment cette équation se transforme dans l'équation (19) ; les courbes qu'elle représente sont donc des hyperboles dont les foyers sont en A et A' et dont les axes réels sont des nombres entiers d'ondulations. Ces hyperboles qui contiennent les croisements des franges obscures ou des franges brillantes dues aux bords A, A' ne sont donc pas des lieux de minima et de maxima de lumière en ces points seulement, mais tout le long de leurs cours dans la projection de la fente; elles sont d'ailleurs les lieux des minima de lumière dans l'ombre géométrique. Pour connaître les points de ces courbes qui correspondent soit à des minima, soit à des maxima de lumière, ainsi que les points de passage des arcs brillants aux arcs sombres, je considère l'équation (15) qui, en vertu de la formule (16), se réduit à

$$(34) \qquad \frac{d^2h}{dv^2} = -2\pi(v + v')(P + P').$$

Lorsque $P + P'$ sera positif, on aura un maximum; lorsqu'il sera négatif, on aura un minimum; les passages des maxima aux minima auront lieu lorsque $P + P'$ sera nul. Ces derniers points satisfont à l'équation (17), en sorte qu'ils sont donnés par le croisement des hyperboles (16) avec les courbes du système (17). On pourra déterminer exactement le signe de $P + P'$, dans chaque cas particulier, au moyen des séries (8); mais souvent il sera commode d'employer les formules (22), qui donnent

$$(35) \qquad P + P' = M + M' + \sin\pi\frac{v^2}{2} - \cos\pi\frac{v^2}{2}.$$

Lorsqu'on remarque que sur les hyperboles considérées, les arcs $\frac{\pi v^2}{2}$, $\frac{\pi v'^2}{2}$ ont le même sinus et le même cosinus, en

réduisant les séries M, M′ à leur premier terme, on a

$$(36) \qquad P + P' = \frac{2(v + v')}{\pi v v'} + \sqrt{2} \sin \pi \left(\frac{v^2}{2} - \frac{1}{4}\right);$$

souvent on pourra se borner à considérer le signe de $\sin \pi \left(\frac{v^2}{2} - \frac{1}{4}\right)$.

Si l'on considère les variations d'intensité de la lumière sur une même hyperbole du système (16), on aura pour l'intensité en ses divers points la formule (11) qui, en vertu de (16), se réduit à

$$h = (P + P')^2 + (Q + Q')^2;$$

v étant supposé la variable indépendante, on tire de (16) $\frac{dv'}{dv} = \frac{v}{v'}$, et par suite

$$\frac{dh}{dv} = 2\pi \left(\frac{v + v'}{v'}\right)(Q + Q'):$$

l'intensité sera donc maximum ou minimum lorsque l'on aura

$$Q + Q' = 0.$$

Dans le cas où v et v' sont notablement plus grands que l'unité, cette équation devient

$$N + N' - \sin \pi \frac{v^2}{2} - \cos \pi \frac{v^2}{2} = 0,$$

en ayant égard aux formules (22) et (16), ou simplement

$$\operatorname{tang} \pi \frac{v^2}{2} = -1;$$

on tire de là

$$v^2 = \frac{3}{2}, \quad \frac{7}{2}, \quad \frac{11}{2}, \ldots, \quad \frac{4m - 1}{2}.$$

D'après ce que l'on a vu dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 397, ces valeurs appartiennent aux franges brillantes et obscures qui se-

luites par le seul bord A; d'où il suit que les plus brillantes ou les plus obscures des hyper- sont celles par lesquelles passent les franges à à minima qui seraient produites par chacun ords séparément. C'est ce que nous avons déjà autre manière. La valeur de $\frac{d^2h}{dv^2}$ sur les courbes le à

$$\frac{\quad}{dv^2} = 2\pi\,\frac{v+v'}{v'}\left(\frac{dQ}{dv}+\frac{v}{v'}\,\frac{dQ'}{dv'}\right) + 2\pi\,\frac{v'^2-v^2}{v'^3}\,(Q+Q'),$$

ce qui se réduit facilement à

$$\frac{d^2h}{dv^2} = -4\pi\sqrt{2}\,\frac{v'+v}{v}\cos(m+1)\pi.$$

Cette équation montre que les maxima correspondent aux valeurs impaires de m et les minima aux valeurs paires, ce qu'il était aisé de prévoir.

Je suppose maintenant que les distances relatives du point lumineux S, de la fente AA′ et de l'écran HH′ soient données par les quantités a et p et que l'on connaisse la largeur e de la fente; si on veut déterminer les distances à l'axe de symétrie OO′ des diverses franges brillantes ou obscures qui sont sur les hyperboles (16), on pourra s'y prendre de la manière suivante : les équations (6) et (16) donneront

$$(37)\qquad v = \gamma - \frac{n}{\gamma}, \quad v' = \gamma + \frac{n}{\gamma}.$$

Si l'on calcule γ par l'équation (7) et qu'on mette dans les équations (37) successivement toutes les valeurs de n qui rendent v positif, on aura par ces équations les valeurs de v et v' qui correspondent aux maxima et aux minima cherchés dans l'intervalle DD′, ou qui correspondent aux intersections de ces hyperboles avec l'écran HH′. Les valeurs négatives de v se rapportent aux hyperboles qui coupent

l'écran dans l'ombre géométrique DH. L'équation (35) fera connaître par le signe de $P + P'$ s'il s'agit d'un maximum ou d'un minimum. Par chaque valeur ainsi calculée de ν, on aura la distance x de la frange considérée au bord D de l'ombre au moyen de la formule

$$(38) \qquad x = \nu \sqrt{\frac{(a+p)p\lambda}{2a}};$$

en éliminant ν entre (37) et (38), on a

$$(39) \qquad x = \frac{e(a+p)}{2a} - \frac{np\lambda}{e}.$$

Si l'on désigne par d la distance OD et par y la distance OD — x, on a

$$d = \frac{e(a+p)}{2a}$$

et

$$(40) \qquad y = \frac{np\lambda}{e};$$

$2y$ est la distance de deux franges symétriques, par conséquent la dernière équation permet de comparer immédiatement les résultats de la théorie avec ceux de l'observation, sans passer par le calcul de ν.

Les équations (37) et (38) montrent que si l'écran est assez éloigné pour que γ soit égal à l'unité ou plus petit que l'unité, cet écran ne rencontre dans la projection conique de la fente aucune des hyperboles (16), si ce n'est celle qui coïncide avec l'axe de symétrie. Il ne pourra donc y avoir dans l'intervalle DD' de maximum ou de minimum provenant de ces hyperboles qu'en O'; nous allons voir qu'alors l'intensité de la lumière est en ce point toujours maximum. En effet, on tire de l'équation (8),

$$P = \frac{\pi\nu^3}{1.3}\left(1 - \frac{\pi^2\nu^4}{5.7}\right) + \frac{\pi^5\nu^{11}}{1.3.5.7.9.11}\left(1 - \frac{\pi^2\nu^4}{13.15}\right) + \ldots.$$

Cette valeur de P est évidemment positive pour $\nu = 1$ et à

...ison pour $\nu < 1$. D'après cela, si on fait $\nu = \nu'$ ...ion (34), on a

$$\frac{d^2 h}{dv^2} = -4\pi(\nu + \nu')P,$$

et on voit par là que pour $\nu = 1$ et $\nu < 1$ l'intensité de la lumière est maximum sur l'axe.

Fresnel a vérifié sa théorie de la diffraction par huit mesures micrométriques, dont une se rapporte à une frange brillante et les sept autres à des franges sombres. La frange brillante se trouve sur l'un des arcs à maximum d'intensité des hyperboles (16), car les équations (37), (38) ou l'équation (40) reproduisent sa position. Sur les sept franges sombres, il y en a cinq qui sont reproduites par les formules (37), (38) ou (40), et appartiennent par conséquent aux hyperboles (16). Les deux autres, qui sont la première de sa troisième observation et la seconde de sa quatrième observation, n'appartiennent pas aux courbes représentées par (16), mais elles se trouvent sur les courbes (17). M. Knochenhauer n'a pas déterminé la position de ces deux franges parce qu'il n'a pas fait usage de l'équation (17); il n'a employé que l'équation (16), sans toutefois chercher les caractères distinctifs des maxima et des minima; il n'a pas remarqué la forme hyperbolique des courbes (16), ni la propriété qu'ont ces courbes de passer chacune par une suite de maxima et de minima d'intensité.

Il résulte de ce qui précède que les hyperboles des franges sombres extérieures conservent, dans la projection conique de l'ouverture, la propriété d'être des lieux de maxima et de minima d'intensité, avec cette circonstance particulière qu'elles se composent d'une suite d'arcs sombres et brillants consécutifs.

Une difficulté peut se présenter ici. Les franges extérieures ne dépendent pas de la position du point lumineux; c'est là un fait d'expérience et de théorie. Il semble donc

au premier abord que les hyperboles correspondant à ces franges et qui ne dépendent pas de la position du point lumineux doivent donner des franges intérieures également indépendantes de cette position, ce qui est contraire à l'expérience. Mais il est facile de lever la difficulté. Les points les plus brillants ou les plus sombres des arcs intérieurs des hyperboles (16) se déplacent sur ces hyperboles, lorsqu'on change la position du point lumineux, puisque les franges relatives aux bords A et A′ se déplacent elles-mêmes, et comme cela résulte aussi des valeurs

$$v^2 = \frac{3}{2}, \quad \frac{7}{2}, \quad \frac{11}{2}, \ldots, \quad \frac{4n-1}{2}$$

correspondant à ces points. De plus, les points qui servent de passage des arcs sombres aux arcs brillants se déplacent aussi, comme cela résulte de la formule (36), qui donne pour eux

$$\sin \pi \left(\frac{v^2}{2} - \frac{1}{4}\right) + \frac{\sqrt{2}\,(v + v')}{\pi v v'} = 0.$$

Si donc le point lumineux vient à se déplacer, la frange sombre qui se trouvait sur l'une quelconque des hyperboles (16) deviendra plus sombre ou moins sombre, elle pourra devenir brillante et plus ou moins brillante, en sorte que l'aspect du phénomène observé variera beaucoup avec la position du point lumineux.

L'équation (17), quoique très-simple en apparence, est néanmoins peu propre à manifester immédiatement et d'une manière claire la forme et la position des courbes qu'elle représente; heureusement les franges les plus brillantes et les plus sombres se trouvent, comme on l'a vu, sur les hyperboles représentées par (16). La transformation suivante nous donnera une idée assez nette des courbes (17). Je suppose que v et v' soient notablement plus grands que l'unité et je fais usage des formules (22). De cette manière,

l'équation (17) devient :

$$0 = (N' - N)\sin\pi\frac{\nu'^2 - \nu^2}{4} + (M' + M)\cos\pi\frac{\nu'^2 - \nu^2}{4}$$
$$+ \sqrt{2}\sin\pi\frac{\nu'^2 + \nu^2 - 1}{4}.$$

Cette expression, réduite à sa partie principale, lorsque ν et ν' sont suffisamment grands, devient

$$0 = \sin\pi\frac{\nu'^2 + \nu^2 - 1}{4}$$

ou bien

(41) $$\nu'^2 + \nu^2 = 1 + 4n;$$

n étant un nombre entier quelconque. Si l'on désigne par A et A′ les chemins SAP, SA′P parcourus par la lumière en venant de la source S, par réflexion sur les bords de la fente, au point P, et qu'on représente par B le chemin direct SP, on a

$$\frac{\nu^2}{4} = \frac{A - B}{\lambda}, \quad \frac{\nu'^2}{4} = \frac{A' - B}{\lambda},$$

et l'équation (41) donne

$$A - B + A' - B = n\lambda + \frac{1}{4}\lambda.$$

Les excès de chemin A — B, A′ — B, pour un point quelconque des courbes du second système, forment donc, en s'ajoutant, un nombre entier d'ondulations augmenté d'un quart d'ondulation.

Pour avoir une idée plus claire de la forme et de la position de ces courbes, cherchons leurs équations approchées en coordonnées rectilignes et rectangulaires. Les équations (4) donnent

$$\nu = \left(\frac{1}{2}e - MO\right)\sqrt{\frac{2(a+p)}{ap\lambda}},$$
$$\nu' = \left(\frac{1}{2}e + MO\right)\sqrt{\frac{2(a+p)}{ap\lambda}};$$

l'équation (41) devient ainsi

$$(e^2 + 4\mathrm{MO}^2)(a+p) = ap\lambda(1+4n).$$

Or on a sensiblement

$$y = \mathrm{MO}\,\frac{a+p}{a},$$

par suite

$$4a^2y^2 + p^2[e^2 + a\lambda(1+4n)] + pa[2e^2 - a\lambda(1+4n)] + a^2e^2 = 0.$$

Si l'on remarque que p est sensiblement la distance du point P au plan de la fente et que y est la distance de ce point à l'axe de symétrie OO′, on verra que cette équation représente des courbes du second degré ayant leurs sommets sur l'axe de symétrie à des distances de la fente égales à $\frac{ae^2}{a\lambda(1+4n) - e^2}$ et $-a$. Le point lumineux S est toujours l'un des sommets, l'autre sommet est en avant de la fente pour les ellipses et derrière la fente pour les hyperboles.

Il résulte de là que dans le cône projetant de la fente, les arcs de courbe du second système représenté par l'équation (17) sont sensiblement des arcs d'hyperbole du second degré, dont les sommets se trouvent sur l'axe de symétrie et dont la concavité est tournée du côté vers lequel tend la lumière. Cette forme suffisamment approchée près de l'axe de symétrie, lorsque v et v' sont assez grands, s'altère peu à peu vers l'ombre géométrique, et dans l'ombre même elle dégénère en arcs d'hyperboles dont les foyers sont en A et A′, comme on l'a déjà vu.

Les deux systèmes de courbes représentés par les équations (16) et (17) se croisent et forment un réseau à mailles quadrangulaires, pour les points d'intersection les équations (16) et (17) donnent $\mathrm{P} + \mathrm{P}' = 0$, comme on l'a déjà vu. Sur les courbes (16) les arcs $\frac{\pi v^2}{2}$, $\frac{\pi v'^2}{2}$ ont le même sinus et le même cosinus, d'où il résulte que

$$\mathrm{P} + \mathrm{P}' = \mathrm{M} + \mathrm{M}' + \sqrt{2}\,\sin\pi\left(\frac{v^2}{2} - \frac{1}{4}\right),$$

ent

$$P+P'=\frac{2(v+v')}{\pi v v'}+\sqrt{2}\sin\pi\left(\frac{v^2}{2}-\frac{1}{4}\right).$$

On pourra donc calculer les valeurs de v et v' qui correspondent aux points de croisement, soit par les équations rigoureuses

$$v'^2-v^2=4n,\quad P+P'=0,$$

ou par approximation à l'aide de

$$\sin\pi\left(\frac{v^2}{2}-\frac{1}{4}\right)+\text{[illegible]}\,\frac{v+v')}{vv'}=0.$$

Souvent on pourra prendre l'équation plus simple

$$\sin\pi\left(\frac{v^2}{2}-\frac{1}{4}\right)=0,$$

qui donne

$$v^2=\frac{4n+1}{2}.$$

Nous avons vu que les points de croisement dont il s'agit sont rigoureusement les passages des arcs à maximum de lumière aux arcs à minimum sur les hyperboles (16). La même propriété existe aussi pour les arcs du système de courbes représenté par (17), car si on coupe la figure par une droite perpendiculaire à l'axe de symétrie OO', il faut que les intersections de cette droite avec les deux systèmes de courbes donnent tour à tour des maxima et des minima. Il suit aussi de là que les diverses mailles quadrangulaires formées par le croisement des courbes ont chacune deux côtés consécutifs correspondant à des maxima d'intensité de lumière, et les deux autres à des minima. Si l'on détermine un seul arc pour lequel l'intensité est maximum par exemple, on pourra immédiatement assigner tous les arcs qui jouissent de ce caractère et tous ceux qui correspondent à des minima.

Les hyperboles, dont les foyers sont en A et A' et dont

l'axe réel est égal à un nombre impair de demi-ondulations, représentent dans l'ombre géométrique les franges brillantes, mais dans la projection conique de la fente elles ne présentent pas généralement des propriétés de maximum ou de minimum; néanmoins ces propriétés appartiennent à certains points particuliers. En effet pour ces hyperboles, on a

$$v'^2 - v^2 = 4n + 2,$$

et par suite

$$\cos\pi\frac{v'^2 - v^2}{4} = 0, \quad \sin\pi\frac{v'^2 - v^2}{4} = \cos n\pi;$$

pour elles l'équation (13) se réduit à

$$\frac{dh}{dv} = 4(Q - Q').$$

Cette expression n'est pas nulle en général, mais elle le devient pour les points de ces hyperboles qui donnent $Q - Q' = 0$; or ces points satisfont à l'équation (17); d'où il suit que ces hyperboles sont coupées par les courbes du système (17) en des points qui correspondent à des maxima ou des minima d'intensité, tandis que les hyperboles (16) sont coupées en des points qui ne correspondent ni à des maxima ni à des minima. Les intersections pour lesquelles $Q - Q' = 0$ donnent

$$N' - N + \sin\pi\frac{v^2}{2} + \cos\pi\frac{v^2}{2} = 0,$$

ou simplement

$$\tang\pi\frac{v^2}{2} = -1,$$

ou bien encore

$$v^2 = \frac{4n' - 1}{2}.$$

Cette valeur combinée avec l'équation $v'^2 - v^2 = 4n + 2$ de l'hyberbole donne

$$v'^2 = \frac{4(1 + 2n - n') - 1}{2}.$$

: n' sera pair ou impair, $1 + 2n - n'$ sera au
ıpair ou pair. D'où il suit que les points de croi-
hyperboles considérées avec les courbes (17)
:s croisements des franges brillantes dues à l'un
rds de la fente avec les franges obscures dues à
, en sorte que les maxima ainsi obtenus n'au-
ivacité de ceux qui sont sur les hyperboles (16)
minima ne seront pas non plus aussi sombres.
boles que nous ... de considérer finissent par
se confondre avec les courb ... lans l'ombre géométrique
de l'écran, comme on l'a ... montré.

Lorsqu'on fait usage ... ıtion approchée (41) et
qu'on la combine avec l' ... (6), on en tire

$$\nu = \gamma - \sqrt{2n + 0\ 5 - \gamma^2}.$$

En mettant pour n les div ... res entiers qui rendent ν réel et positif, on aura les ... de ν qui correspondent aux intersections de l'écran HH' avec les courbes à maxima et minima de lumière représentées par l'équation (17) ou plutôt par (41). On aura ensuite les valeurs de x correspondantes au moyen de la formule (38). On peut, au reste, obtenir des valeurs de plus en plus approchées de ν et par suite de x, en traitant par la méthode des approximations successives les équations exactes.

Dans ses expériences Fresnel n'a étudié les franges intérieures que lorsque l'écran est placé au delà du croisement des franges brillantes du second ordre, qu'on peut supposer dues aux bords A et A'. A cause de cela peut-être m'excusera-t-on d'avoir cherché à vérifier la théorie pour des positions plus variées de l'écran. Pour ces observations j'ai employé les mêmes procédés de mesure que Fresnel, et j'ai aussi fait usage d'une autre méthode. La fente étant supposée très-large, j'ai placé la croisée des fils du micromètre dans la partie la plus sombre d'une frange sombre provenant du bord fixe de la frange, puis j'ai fait avancer

le bord mobile de manière à réduire de plus en plus l'ouverture. Les franges dues au bord mobile se sont déplacées et rapprochées des autres, et enfin elles se sont mêlées avec elles; dans ce mélange le déplacement du minimum de lumière, qui était primitivement à la croisée des fils, était faible, mais perceptible, et il devenait nul, lorsqu'une frange sombre mobile venait à coïncider avec la frange sombre fixe que j'avais placée à la croisée des fils. C'est là une vérification très-simple, faite sans mesurage, de la position des principaux minima dus aux croisements des parties les plus sombres des franges sombres qui proviennent théoriquement des deux bords. Le tableau suivant représente les résultats de diverses mesures que j'ai prises; l'écran est placé d'abord au delà du croisement des deux franges obscures du premier ordre qu'on peut supposer provenir des deux bords A et A′, c'est-à-dire sur la partie de l'axe de symétrie qui est au delà des points obscurs ou qui appartient au maximum central du premier ordre; puis il est introduit dans la partie qui correspond successivement aux régions centrales sombres et brillantes des ordres successifs. Les valeurs de y ont été calculées au moyen de la formule (40).

			p	NATURE de la bande centrale.	NUMÉRO des bandes latérales observées.	y observé	y calculé.	DIFFÉRENCE.	NUMÉRO des hyperboles du premier système sur lesquelles les bandes observées sont placées.
			mm io,5	Bande brillante du premier ordre.	1er minim. 2e minim.	0,9 0,23	0,10 0,20	+0,01 —0,03	1 2
			6,0	Id.	1er minim. 2e minim.	0,18 0,43	0,20 0,40	+0,02 —0,03	1 2
3	,57	200	99,0	Noir du 1er ordre.	1er m 2e m	0,20 0,33	0,22 0,33	+0,02 0,00	2 3
4	0,57	200	70,5	Plage sombr		0,16	0,16	0,00	2
5	0,57	200	70,0	La bande brillante du 2e ordre commence à paraître.	"	"	"	"	"
6	0,57	200	66,0	Bande brillante du 2e ordre.	1er minim. 2e minim.	0,06 0,17	0,07 0,20	+0,01 +0,03	1 3
7	0,71	200	141,5	Plage sombre.	1re bande brillante.	0,26	0,25	—0,01	2
8	0,71	200	127,5	Bande brillante du 2e ordre	1er minim.	0,11	0,11	0,00	1
9	0,71	200	112,0	Id.	1er minim. 2e minim.	0,09 0,27	0,10 0,32	+0,01 +0,05	1 3
10	0,71	200	93,5	Id.	1er minim. 1re bande brillante.	0,08 0,24	0,08 0,25	0,00 +0,01	1 3
11	0,71	200	83,0	Id.	1er minim.	0,16	0,15	—0,01	2
12	0,71	200	82,0	Noir du 2e ordre.	1er minim.	0,13	0,15	+0,01	2
13	0,71	200	81,0	Id.	1er minim.	0,14	0,14	0,00	2
14	0,71	200	72,5	Id.	1er minim.	0,12	0,13	+0,01	2
15	1	200	123,0	Bande brillante du 3e ordre.	1er minim.	0,10 0,31	0,08 0,30	—0,02 —0,01	1 3

Les différences qui existent dans le tableau précédent sont en général très-petites; si elles ne sont pas sensiblement nulles, cela ne tient pas à l'imperfection des instruments de mesure qui sont très-suffisants pour ce genre d'observation, mais à la difficulté qu'il y a d'assigner d'une manière précise dans une bande sombre un peu large la position du minimum d'intensité.

Dans l'observation n° 1, la première hyperbole latérale présente un minimum d'intensité, et dans l'observation n° 2, elle passe entre la bande obscure du centre et le premier minimum latéral, en sorte que là elle est brillante; la théorie indique que dans cette dernière observation elle correspond à un maximum d'intensité : il aurait été difficile de le vérifier, parce que l'œil reconnaît avec beaucoup de peine la position précise des maxima dans la plupart des bandes brillantes. Dans l'observation n° 3, la première hyperbole redevient le lieu d'une frange sombre.

Dans les observations n°s 3 et 4, la deuxième hyperbole latérale est visiblement tour à tour le lieu de minimum et de maximum de lumière. La partie centrale du phénomène relatif à l'observation n° 3 est une plage sombre dans laquelle il aurait été difficile d'assigner des minima et des maxima d'intensité; elle était immédiatement suivie d'une frange brillante très-fine et douée d'un vif éclat. On a donc pu mesurer exactement la position de cette frange brillante et reconnaître qu'elle se trouve sur la deuxième hyperbole latérale.

Une plage sombre analogue à la précédente et suivie immédiatement d'une bande très-brillante et très-fine a aussi permis de constater par des mesures, que sur la deuxième hyperbole latérale une bande noire succède à une bande brillante. C'est ce que montrent les observations n°s 7, 11, 12, 13 et 14.

Dans l'expérience n° 9, le second minimum se trouvait très-près de la limite de l'ombre, et il était difficile de

l'observer rigoureusement à cause du peu de lumière qui se trouvait dans cette région. C'est ce qui explique la différence, d'ailleurs peu notable, entre l'observation et le calcul. En comparant les observations n°s 9 et 10, on voit encore une frange brillante succéder à une frange obscure sur la troisième hyperbole. La frange brillante de l'observation n° 10 était très-nette et facile à préciser.

Dans l'observation n° 10, la frange sombre avait un minimum bien caractérisé qui s'est trouvé sur la première hyperbole latérale. A partir de ce minimum, en s'éloignant de l'axe, on voyait la lumière croître d'abord très-faiblement, puis atteindre très-rapidement un maximum très-net. J'ai essayé de déterminer la position du point où l'intensité de la lumière commençait à croître brusquement, et j'ai trouvé $0^{mm},15$ pour sa distance à l'axe de symétrie : il était donc sensiblement sur la deuxième hyperbole latérale, et très-près du point de croisement de cette hyperbole avec l'une des courbes du système représenté par l'équation (17) ; à ce point de croisement l'intensité de la lumière devait en effet décroître en allant vers l'axe de symétrie et croître en s'en écartant, comme l'indique la théorie.

J'ai pris diverses mesures lorsque l'écran coupe l'axe de symétrie de manière à donner une bande centrale obscure ou brillante d'un ordre supérieur au troisième. Mais il est inutile de les reproduire, attendu qu'elles ne font que confirmer les résultats indiqués dans les observations précédentes.

DIFFRACTION DE LA LUMIÈRE PRODUITE PAR UN FIL OPAQUE;

PAR M. QUET,
Recteur de l'Académie de Grenoble.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences.

§ I. — *Préliminaires.*

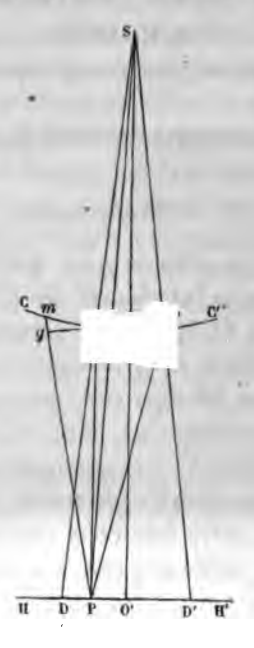
Des considérations géométriques très-simples font connaître que les franges intérieures de diffraction produites dans l'ombre d'un fil opaque se propagent sensiblement suivant des hyperboles dont les foyers sont aux bords opposés du fil, et dont les axes réels sont égaux à un nombre entier de demi-ondulations; mais elles ne peuvent pas montrer avec quel degré d'approximation ces lois sont acceptables: d'ailleurs elles n'apprennent rien sur l'influence que la position du point lumineux peut avoir dans la position des franges, influence que Fresnel a constatée par l'expérience. D'un autre côté, les franges extérieures sont modifiées plus ou moins suivant le degré de finesse du fil et la position de l'écran qui reçoit les franges; jusqu'ici on ne connaît rien de général sous ce rapport. D'après cela, il m'a semblé qu'il ne serait pas inutile de soumettre la question à une analyse rigoureuse.

§ II. — *Théorie générale.*

Par le point lumineux S je mène un plan perpendiculaire au fil opaque et je détermine les sections AA', CAA'C', HH' du fil, de la surface de l'onde et de l'écran qui reçoit la lumière, en supposant que la droite SO qui passe par le milieu du fil soit une droite de symétrie. AD, A'D' représentent les limites de l'ombre du fil.

P est un point de l'écran HH', M est l'intersection de la droite SP et de l'arc CAA'C'; GMG' est un arc décrit avec

autour du centre P; G et G′ sont les intersec-



tions de l'arc GMG′ avec les rayons vecteurs PA, PA′; *m* est un point quelconque de la surface de l'onde CAA′C′; *g* est l'intersection du rayon vecteur P*m* avec l'arc GMG′.

Je pose

$$SA = a, \quad SP = a + p, \quad Mm = z, \quad \frac{mg}{\lambda} = \frac{v^2}{4},$$

et j'ai

$$v = z\sqrt{\frac{2(a+p)}{ap\lambda}}.$$

Je désigne par $\frac{1}{2}h$ l'intensité de la lumière au point P, en prenant pour unité celle qui aurait lieu en ce point sans la présence du fil opaque. D'après la théorie connue de la diffraction on a (voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, tome XLVI, page 388) :

$$h = \left(1 - \int_0^{v} dv \cos\pi\frac{v^2}{2} - \int_0^{v'} dv \cos\pi\frac{v^2}{2}\right)^2$$
$$+ \left(1 - \int_0^{v} dv \sin\pi\frac{v^2}{2} - \int_0^{v'} dv \sin\pi\frac{v^2}{2}\right)^2;$$

les limites v et v' des intégrales se rapportent aux bords A et A′ du fil, et elles sont données par

$$v = \text{MA}\sqrt{\frac{2(a+p)}{ap\lambda}}, \quad v' = \text{MA}'\sqrt{\frac{2(a+p)}{ap\lambda}},$$

d'où l'on déduit, en désignant par e le diamètre AA′ du fil,

$$v + v' = e\sqrt{\frac{2(a+p)}{ap\lambda}}.$$

La quantité $e\sqrt{\frac{2(a+p)}{ap\lambda}}$ est constante pour les divers points de l'écran HH′ qui ne sont pas trop éloignés de l'axe SO′; je la désignerai par 2γ et j'aurai

$$(1) \qquad v' + v = 2\gamma, \quad \gamma = e\sqrt{\frac{a+p}{2ap\lambda}}.$$

Dans ces formules, v sera positif si le point P est à droite de la limite D de l'ombre, et négatif dans le cas contraire.

En désignant par P, Q les séries données par les formules (12) dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 392, et en ayant égard aux équations (11) de la même page, la valeur précédente h devient

$$h = \left(1 - \text{P}\sin\pi\frac{v^2}{2} - \text{Q}\cos\pi\frac{v^2}{2} - \text{P}'\sin\pi\frac{v'^2}{2} - \text{Q}'\cos\pi\frac{v'^2}{2}\right)^2$$
$$+ \left(1 - \text{Q}\sin\pi\frac{v^2}{2} + \text{P}\cos\pi\frac{v^2}{2} - \text{Q}'\sin\pi\frac{v'^2}{2} + \text{P}'\cos\pi\frac{v'^2}{2}\right)^2,$$

eloppant,

$$\left.\begin{array}{l} \ldots + P^2 + Q^2 + P'^2 + Q'^2 - 2(P+Q)\sin\pi\frac{v^2}{2} \\ -2(Q-P)\cos\pi\frac{v^2}{2} - 2(P'+Q')\sin\pi\frac{v'^2}{2} - 2(Q'-P')\cos\pi\frac{v'^2}{2} \\ \ldots(PP'+QQ')\cos\pi\frac{v'^2-v^2}{2} + 2(QP'-Q'P)\sin\pi\frac{v'^2-v^2}{2}. \end{array}\right\} \quad (2)$$

on pose

$$(3)\quad \left\{\begin{array}{l} X = (Q-Q')\sin\pi\frac{v'^2 - [illegible]}{4} \\ \quad + (P+P')\cos\pi\frac{[illegible]}{4} - \sqrt{2}\sin\pi\frac{v'^2+v^2-1}{4}, \end{array}\right.$$

on tire de l'équation (2)

$$(4)\qquad \frac{dh}{dv} = 4X\sin\pi\frac{v'^2-v^2}{4},$$

$$(5)\qquad \frac{d^2h}{dv^2} = 4\frac{dX}{dv}\sin\pi\frac{v'^2-v^2}{4} - 4\pi\gamma X\cos\pi\frac{v'^2-v^2}{4}.$$

Les formules qui précèdent ont été établies en supposant que le point P est dans l'ombre du fil, mais elles peuvent devenir tout à fait générales, car, par exemple, lorsque le point P est situé hors de l'ombre et à gauche du point D, il suffit de changer le signe de v dans ces diverses formules et en outre le signe de la fonction X.

L'équation (4) montre que les points qui correspondent à des intensités *maxima* ou *minima* sont donnés, soit dans l'ombre du fil, soit hors de l'ombre, par les deux formules

$$(6)\qquad v'^2 - v^2 = 4n,$$

$$(7)\qquad X = 0,$$

n étant un nombre entier.

D'après la signification des lettres v et v', la formule (6)

peut s'écrire ainsi

$$A'G' - AG = n\lambda$$

ou bien

$$(8) \qquad A'P' - AP = n\lambda.$$

Il suit de là que si on trace les hyperboles du second degré dont les foyers sont en A et A', et dont les axes réels sont égaux à un nombre entier d'ondulations, on aura dans tout leur parcours des lieux d'intensité maximum ou minimum. Les courbes représentées par l'équation (7) sont plus compliquées et on ne peut s'en former une idée nette que par approximation. Je distinguerai maintenant le cas où les courbes sont considérées dans l'ombre du fil, et celui où elles sont prises hors de cette ombre.

§ III. — *Des franges intérieures.*

Pour les hyperboles représentées par l'équation (6), la formule (5) donne, lorsque le point P est dans l'ombre,

$$(9) \qquad \frac{d^2h}{dv^2} = -4\pi\gamma\left(P + P' - \sqrt{2}\sin\pi\frac{v'^2 + v^2 - 1}{4}\cos n\pi\right).$$

Lorsque v et v' sont plus grands que l'unité, on peut faire usage des formules désignées par (23) dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 396, et on a

$$P + P' = M + M' + \sqrt{2}\sin\pi\frac{v'^2 + v^2 - 1}{4}\cos\pi\frac{v'^2 - v^2}{4}.$$

D'après cela, en ayant égard à l'équation (6), la formule (9) devient

$$\frac{d^2h}{dv^2} = -4\pi\gamma(M + M').$$

D'après la signification des séries M, M' données dans le Mémoire déjà cité, on voit que la valeur précédente de $\frac{d^2h}{dv^2}$ est négative et indique des maxima. Les hyperboles (6)

dent donc aux points les plus brillants des franges s. La frange centrale est dans ce cas, et il est fa- issurer qu'elle est brillante non-seulement lorsque v est s grand que l'unité, mais encore dans toute son étendue; ainsi la propagation hyperbolique des franges intérieures est tout à fait rigoureuse, et la posi- s franges ne dépend pas de celle du point lu-

ations (1) et (2) on tire

(10) $$v = \gamma - \frac{n}{\gamma}, \quad v' = \gamma + \frac{n}{\gamma}.$$

Si on désigne par x la distance du point P au bord D de l'ombre, lorsque P appartiendra à l'une des hyperboles (6), on pourra calculer V par l'équation (10) et on aura

$$x = v\sqrt{\frac{(a+p)p\lambda}{2a}}$$

ou bien

$$x = \frac{e(a+p)}{2a} - \frac{np\lambda}{e},$$

d étant la distance O′D et y la distance PO′, on tire de là

(11) $$y = \frac{np\lambda}{e}.$$

Cette formule permettra de calculer la distance $2y$ de deux franges brillantes symétriques, et de la comparer aux résultats de l'observation. Fresnel n'ayant pris aucune mesure pour les franges brillantes intérieures, il n'y a pas lieu d'appliquer la formule précédente à ses observations. Comme M. Knochenhauer n'a fait usage que de formules analogues à l'équation (11), et qu'ici cette équation ne reproduit pas les valeurs de Fresnel, il a peut-être trouvé là une raison pour ne pas appliquer la théorie à la diffraction produite par un fil opaque.

Considérons maintenant l'équation (7) qui représente

une suite de courbes très-compliquées dont le cours s'étend dans l'ombre et hors de l'ombre. Si on suppose que v et v' sont plus grands que l'unité et que les courbes sont prises dans l'intérieur de l'ombre du fil, il est facile de trouver l'expression suivante :

$$X = (N' - N)\sin\pi\frac{v'^2 - v^2}{4} + (M' + M)\cos\pi\frac{v'^2 - v^2}{4}.$$

D'après la nature des séries N et N', on voit qu'on réduit sensiblement X à zéro en prenant

$$(12) \qquad v'^2 - v^2 = 4n + 2,$$

car en négligeant $N' - N$, $X = 0$ donne $\cos\pi\frac{v'^2 - v^2}{4} = 0$.

L'équation (12) représente une suite d'hyperboles du second degré, ayant leurs foyers en A et A', et dont les axes réels sont égaux à un nombre impair de demi-ondulations. On tire en effet de (12), $A'P - AP = \frac{2n+1}{2}\lambda$. Il est clair que ces hyperboles alternent avec celles de l'équation (11), et par suite correspondent à des minima de lumière.

En désignant par y la distance au point O' du point où l'une quelconque de ces hyperboles perce l'écran HH', on aura, comme précédemment,

$$(13) \qquad y = \frac{(2n+1)p\lambda}{2c}.$$

Cette équation permettra de comparer la théorie aux observations lorsqu'il s'agira des franges sombres. M. Knochenhauer, qui ne connaissait pas les formules (23) données dans les *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLVI, 3e série, page 396, ne pouvait pas transformer aisément l'expression de X et arriver aux formules (12) et (13).

La formule (13) est indépendante de la position du point lumineux ; cela tient à ce qu'au lieu de $X = 0$ on a pris l'équation (12) qui conduit à

$$v = \gamma - \frac{2n+1}{2\gamma},$$

, à la formule (13). Il n'en serait plus de même
seulement l'une de ces quantités, étaient nota-
s petites que l'unité. Comme on peut toujours
les franges obscures un peu loin de la li-
e 1 o ıbre, en se restreignant à ces conditions, on
que leur position est indépendante du point

e (13) a été vérifiée par un grand nombre d'ex-
... ; elle représente même les six mesures données par Fresnel dans son dernier Mém ɔire, quoique les valeurs correspondantes de ν soient plus ɔetites que l'unité, ce qui paraît tenir à ce que les co· ·bes X = o se trouvant entre les hyperboles exactes de l ıation (6) et étant elles-mêmes sensiblement des hyperbol dans une grande partie de leur cours, ne se dévient que faiblement de la forme hyperbolique dans l'ombre du . Le tableau suivant montre les résultats du calcul et de l'observation.

NUMÉRO de l'observation.	a	p	e	y CALCULÉ par la méthode de Fresnel.	y CALCULÉ par la formule $y = \frac{(2n+1)p\lambda}{2e}$	y observé.	DIFFÉRENCES.	ORDRE de la frange sombre.
1	mm 5,049	mm 0,615	mm 0,78	mm 0,21	mm 0,25	mm 0,23	mm 0,02	1er minimum intérieur.
2	3,047	1,213	1,326	0,27 0,78	0,29 0,87	0,27 0,81	0,02 0,06	1er minimum. 2e minimum.
3	6,598	0,553	1,322	0,62	0,67	0,63	0,04	3e minimum.
4	0,778	0,553	1,322	0,65 1,13	0,67 1,20	0,65 1,16	0,02 0,04	3e minimum. 5e minimum.

Les valeurs calculées par la formule (13) sont un peu
'us grandes que les valeurs observées, ce qui s'accorde avec

la nature de l'altération que doivent subir les hyperboles (12) lorsque v devient plus petit que l'unité, comme on le verra plus loin. Néanmoins leur excès est très-petit, et même de l'ordre des erreurs que comportent les expériences.

La formule (2) se simplifie beaucoup lorsqu'on l'applique aux franges intérieures et que l'on suppose v et v' plus grands que l'unité. Si on a égard aux formules (23) citées à la page 396 du Mémoire déjà mentionné, on obtient

$$h = M^2 + M'^2 + N^2 + N'^2 + 2(MM' + NN')\cos\pi\frac{v'^2 - v^2}{2}$$
$$+ 2(MN' - M'N)\sin\pi\frac{v'^2 - v^2}{2},$$

ou bien

$$h = (M + M')^2 + (N + N')^2$$
$$- 4\sin^2\pi\frac{v'^2 - v^2}{4}(MM' + NN' + M'N - MN').$$

D'après la nature des séries qui entrent dans cette formule, on peut négliger N, N' et réduire M et M' respectivement à $\frac{1}{\pi v}$, $\frac{1}{\pi v'}$; alors on a

$$h = \frac{4}{\pi^2 vv'}\left(\gamma^2 - \sin^2\pi\frac{v'^2 - v^2}{4}\right).$$

Cette formule montre que les minima correspondent à $v'^2 - v^2 = 4n + 2$, et les maxima à $v'^2 - v^2 = 4n$, comme on l'a trouvé précédemment. Elle fait voir aussi que l'intensité de la lumière pour les franges brillantes ou pour les franges sombres devient très-petite lorsque v et v' sont très-grands, ce qui s'accorde avec l'observation.

Si on veut connaître la distance à laquelle il faut placer l'écran HH' pour que la bande brillante du $n^{\text{ième}}$ ordre le coupe en D, à la limite de l'ombre, il suffit de faire usage de la formule (11) et d'écrire

$$d = \frac{np\lambda}{e},$$

ant que $d = \frac{v(a+p)}{2}$; on tire de là

$$p = \frac{av^2}{2na\lambda - v^2}.$$

Cette équation permet de déterminer dans chaque cas la distance maximum à laquelle il faut placer l'écran HH' pour qu'il montre les franges brillantes intérieures autres que la frange centrale.

§ IV. — *Des franges extérieures.*

Si on change le signe de v dans l'équation (2) et qu'on fasse usage des formules (23) de la page 396 du Mémoire déjà cité, on a, lorsque v et v' sont plus grands que l'unité,

$$(13)\quad \left\{\begin{aligned} h = {} & 2 + 2M\left(\sin\pi\frac{v^2}{2} - \cos\pi\frac{v^2}{2}\right) - 2M'\left(\sin\pi\frac{v'^2}{2} - \cos\pi\frac{v'^2}{2}\right) \\ & - 2N\left(\sin\pi\frac{v^2}{2} + \cos\pi\frac{v^2}{2}\right) + 2N'\left(\sin\pi\frac{v'^2}{2} + \cos\pi\frac{v'^2}{2}\right) \\ & + M^2 + M'^2 + N^2 + N'^2 - 2(MM' + NN')\cos\pi\frac{v'^2 - v^2}{2} \\ & - 2(N'M - M'N)\sin\pi\frac{v'^2 - v^2}{2}. \end{aligned}\right.$$

Lorsque le fil est infiniment large, le bord A' s'éloignant indéfiniment, les séries M' et N' deviennent nulles et l'expression précédente se réduit à

$$(15)\quad \left\{\begin{aligned} h = {} & 2 + M^2 + N^2 + 2(M - N)\sin\pi\frac{v^2}{2} \\ & - 2(M + N)\cos\pi\frac{v^2}{2}. \end{aligned}\right.$$

Ce qui coïncide avec la formule (27) du Mémoire relatif à la diffraction produite par le bord d'un écran indéfini.

Il est clair que lorsque le fil aura un diamètre suffisamment grand et que le point P sera assez approché du fil hors de son ombre, du côté de DH, les termes qui dépendent du

bord A' seront très-petits dans l'expression de l'intensité $\frac{1}{2}h$, et n'auront pas d'influence sensible sur les phénomènes qui sont extérieurs à l'ombre du fil. Mais il n'en sera plus de même lorsque les quantités v et v' ne seront pas très-différentes, et la formule (13) permettra d'apprécier ce genre d'influence. On peut aussi pour cela employer les formules rigoureuses (2), (5), (6), (7), en changeant le signe de v et de X, ce qui donne pour les lieux des maxima et dès minima d'intensité,

$$(16) \qquad v'^2 - v^2 = 4n,$$

$$(17) \quad \left\{ \begin{aligned} &(Q+Q')\sin\pi\frac{v'^2-v^2}{4} \\ &-(P'-P)\cos\pi\frac{v'^2-v^2}{4} + \sqrt{2}\sin\pi\frac{v'^2+v^2-1}{4} = 0, \end{aligned} \right.$$

et, pour distinguer les maxima des minima, la formule

$$(18) \quad \frac{d^2h}{dv^2} = 4\frac{dX}{dv}\sin\pi\frac{v'^2-v^2}{4} + 4\pi\gamma X\cos\pi\frac{v'^2-v^2}{4}.$$

Les courbes représentées par l'équation (16) sont les prolongements hors de l'ombre des arcs d'hyperbole qui déterminent les franges brillantes intérieures ; mais elles n'ont pas, comme dans l'ombre, la propriété de correspondre dans toute leur étendue à des maxima de lumière. En effet, pour ces courbes, l'équation (18) devient

$$\frac{d^2h}{dv^2} = 4\pi\gamma\left(P - P' + \sqrt{2}\sin\pi\frac{v'^2+v^2-1}{4}\cos n\pi\right).$$

Si v et v' sont plus grands que l'unité, cette formule se réduit à

$$\frac{d^2h}{dv^2} = 4\pi\gamma\left(M - M' + \sqrt{2}\sin\pi\frac{2v^2-1}{4}\right),$$

ou simplement à

$$\frac{d^2h}{dv^2} = 4\sqrt{2}\,\pi\gamma\left[\frac{\gamma}{\pi\sqrt{2}\,vv'} + \sin\pi\left(\frac{2v^2-1}{4}\right)\right].$$

r peut être positive ou négative, et par suite . (16) se composent d'arcs successifs qui cor- t tour à tour à des maxima et à des minima. Les de croisement de ces hyperboles et des courbes re- (17) rendent $\frac{d^2 h}{dv^2}$ nul, et par suite sont les li- rcs à maximum d'intensité succédant aux arcs m d'intensité. On voit qu'il y a ici des considé- out à fait analogues à celles qui sont développées dans mon travail sur la diffraction produite par une fente étroite, et c'est pour cela que je n insisterai pas davantage sur ces particularités.

Quant aux courbes représentées par l'équation (17), elles ont une forme assez compliquée. C pendant lorsque v et v' sont très-grands, on peut en avoir une idée assez nette. D'abord lorsque v et v' sont plus grands que l'unité, l'équation (17) se réduit à

$$(19)\quad \left\{ \begin{array}{l} o = -(N + N') \sin \pi \dfrac{v'^2 - v^2}{4} \\ + (M + M') \cos \pi \dfrac{v'^2 - v^2}{4} + \sqrt{2} \sin \pi \dfrac{v'^2 + v^2 - 1}{4}; \end{array} \right.$$

pour de très-grandes valeurs de v et v', cette équation donne

$$v'^2 + v^2 = 4n + 1.$$

Ce qui représente des arcs d'hyperbole du second degré dont les sommets sont sur la ligne de symétrie SOO' à des distances qui dépendent de la position du point S, comme on l'a vu dans le Mémoire sur la diffraction relative à une fente.

Les courbes représentées par $X = o$ commencent donc dans l'ombre du fil par coïncider sensiblement avec des arcs d'hyperbole dont les foyers sont en A, A', puis elles s'écartent de plus en plus de cette forme pour prendre finale-

ment celle d'arcs d'hyperbole dont les sommets sont sur l'axe de symétrie SOO'.

Lorsque les valeurs de ν tirées de l'équation (16) correspondent à des minima, la formule

$$y = \frac{np\lambda}{e}$$

permettra de calculer les distances des franges obscures correspondantes et de les comparer aux résultats de l'observation ; mais quand il s'agira de déduire les positions des franges de l'équation (19), cela sera moins facile. On pourra réduire cette formule à

$$(20) \qquad \frac{\gamma\sqrt{2}}{\pi\nu\nu'}\cos\pi\,\frac{\nu'^2-\nu^2}{4}+\sin\pi\,\frac{\nu'^2+\nu^2-1}{4}=0,$$

et chercher à résoudre cette dernière par des approximations successives ; mais on pourra aussi déterminer par l'observation la valeur de ν par l'équation

$$x = \nu\sqrt{\frac{(a+p)p\lambda}{2a}},$$

et voir si cette valeur satisfait à l'équation (20) sensiblement. Fresnel a donné trois déterminations de franges extérieures pour lesquelles ν et ν' sont plus grands que l'unité, et il est aisé de reconnaître que pour chacun de ces cas les valeurs de ν et ν' correspondantes rendent sensiblement nuls $\cos\pi\,\frac{\nu'^2-\nu^2}{4}$ et $\sin\pi\,\frac{\nu'^2+\nu^2-1}{4}$. Quant à la quatrième observation de franges extérieures donnée par Fresnel, ν est plus petit que l'unité, et on ne peut pas alors se servir de l'équation (20) ; il faudrait dans ce cas vérifier l'équation exacte $X = 0$.

Cette dernière observation de Fresnel présente une particularité remarquable dont ce physicien n'a pas parlé. La distance de la frange obscure dont il s'agit, comptée à par-

tir de l'axe de symétrie SOO', est égale à $1^{mm},10$, tandis que la distance DO' est $0^{mm},72$. Cette frange est donc extérieure à l'ombre du fil opaque. Si l'on détermine par le calcul la position de la première frange sombre qui serait due au seul bord A, on trouve que la distance au point O' est $1^{mm},54$. La frange sombre observée se trouve donc considérablement rapprochée de l'ombre du fil par l'influence de la lumière venue de l'autre côté du fil. Cette influence ne change pas sensiblement la position des franges extérieures dans les autres observations de Fresnel, et n'influe que sur la largeur même de ces franges.

RECHERCHES SUR LE SOUFRE;

PAR M. BERTHELOT.

De tout temps l'étude du soufre a été pour les chimistes l'un des objets préférés de leurs expériences. Les propriétés physiques de ce corps, les composés variés auxquels il donne naissance, la facilité avec laquelle il s'unit aux autres substances, et peut être dégagé de nouveau de ses combinaisons, enfin les états divers sous lesquels il se présente, tout concourt à faire du soufre un être vraiment type. Depuis les alchimistes jusqu'à nos jours, chacun des résultats auxquels l'examen du soufre a conduit s'est presque toujours étendu à un grand nombre de phénomènes analogues, et a jeté une lumière nouvelle sur les théories générales de la chimie.

Les présentes recherches sont relatives aux états divers du soufre libre et au lien qui existe entre ces états et la nature des combinaisons sulfureuses dont ils peuvent dériver : ce dernier point est l'objet essentiel de mon travail.

Je rappellerai d'abord les faits connus relativement aux états du soufre : ce corps, en effet, malgré sa nature simple et son identité chimique, se présente sous des apparences très-diverses, suivant les conditions de sa préparation et les influences auxquelles il a été soumis. Tantôt il s'offre à nous sous forme de cristaux octaédriques dérivés du prisme rhomboïdal droit, tantôt sous forme de prismes rhomboïdaux obliques (1); parfois il affecte l'état de soufre mou, plus ou moins liquide et élastique (2), souvent émulsionnable dans l'eau (3), quelquefois coloré d'une teinte rou-

---

(1) MITSCHERLICH, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXIV, page 265 (1823). — PASTEUR, *Comptes rendus*, tome XXVI, page 48 (1848). — CH. DEVILLE, même recueil, t. XXVI, page 117 (1848), et tome XXXIV, page 534 (1852). — PAYEN, *Comptes rendus*, tome XXXIV, pages 456, 508 (1852). — SCHEERER et MARCHAND, Rapport présenté le... 1842 par Berzelius, traduction française, page 32. — MITSCHERLICH, *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLVI, page 125 (1856).

(2) BAUMÉ, *Chymie expérimentale*, tome I, page 239 (1773). — FOURCROY, *Système des connaissances chimiques*, tome I, page 199 (an IX), pensait que le soufre mou renferme de l'oxygène; c'est une erreur. — THOMSON, cité par Gmelin, *Handbuch der Chemie*, tome I, page 192 (1821). — Les principaux travaux modernes relatifs au soufre mou préparé sous l'influence de la chaleur seront cités plus loin.

Soufre mou préparé par voie humide, SELMI, *Annuaire* de Millon pour 1846, p. 48. — LECONTE, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXI, page 181 (1847). — MUNSTER, *Jahr. von Liebig für* 1851, page 316. — SELMI et MISSAGHI, *Jahr. von Liebig für* 1855, page 302. *Voyez* aussi BERTHOLLET, *Annales de Chimie*, tome XXV, page 248 (1798); VOGEL, *Journal de Pharmacie*, tome I, page 513 (1815), et tome XXI, page 322 (1835).

Sur les rapports qui existent entre les soufres octaédrique, prismatique et mou, FRANKENHEIM, dans le Rapport annuel présenté le... 1840 par Berzelius, traduction française, page 5. — SCHEERER et MARCHAND, *loco citato*. — BERZELIUS, *Traité de Chimie*, traduction française, tome I, page 169 (1845).

(3) Sur le lait de soufre, STAHL, *Fundamenta Chymiæ*, pars III, page 360, Norimbergiæ (1747). — WACKENRODER et divers dans Gmelin, *Handbuch der Chemie*, tome I, page 604 (1843) et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XX, page 148 (1847). — SELMI et SOBRERO, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXVIII, page 213 (1850); *Journal de Pharmacie*, tome XXI, page 418 (1852).

Quelques chimistes ont pensé que le soufre émulsionnable était un hy-

erdâtre (1) ; enfin on peut l'obtenir soit sous
ılaire (2), soit comme une matière amorphe et
dans le sulfure de carbone (3).

Ces ers états peuvent être produits sous l'influence
ıe haute température, suivie d'un refroidissement plus
usque ; le soufre dégagé par les réactifs de ses
so ıs peut affecter cette même diversité de pro-

s états si dissemblables et dont la variété est pres-
e infinie, existe-t-il certains ats fondamentaux, cer-
ıns états stables auxquels tous les autres doivent être
ramenés? Ces états, s'ils existent présentent-ils quelque re-

---

drate, mais à tort. Berzelius *Jahresb. für* 1825, tome VI, page 83. — Gmelin, *Handbuch der Chemie*, tome I, pa 604 (1843).

H. Rose distingue avec raison le blanc laiteux des polysulfures, lequel retient de l'hydrogène sulfuré, oufre jaune laiteux des hyposulfites, Rapport annuel présenté le... 1840 par Berzelius, traduction française, page 29.

(1) Frankenheim, *loco citato* — Ch. Deville, *Comptes rendus*, tome XXVI, page 117 (1848).— Magnus, *Jahr. von Liebig für* 1854, page 303; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVII, page 194 (1856); *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CI, page 60 (1857).

Influence des matières étrangères sur la coloration du soufre, Gmelin, *Handbuch der Chemie*, tome I, page 602 (1843); Horsford, *Jahr. von Liebig für* 1850, page 262; et surtout Mitscherlich, Journal d'Erdmann, 1856, no 6, page 369.

Soufre rouge des trithionates, Fordos et Gélis, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXII, page 385 (1851).

(2) Brame, *Comptes rendus*, tome XXI, page 951 (1846); tome XXXIII, pages 538, 579 (1851); tome XXXVII, page 334 (1853); Journal *l'Institut* pour 1851, pages 394, 421, etc. — Ch. Deville, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVII, page 100 (1856).

(3) La découverte de cet état du soufre est due à M. Ch. Deville, *Comptes rendus*, tome XXVI, page 117 (1848); tome XXXIV, pages 534, 561 (1852); *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, page 94 (1856). Il a remarqué sa transformation en soufre cristallisable sous l'influence d'une température de 100 degrés, sa solubilité dans l'alcool, etc. — Schroetter, *Jahr. von Liebig für* 1848, page 366. — Magnus, *loco citato*.

Soufre insoluble préparé par voie humide, Fordos et Gélis, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXII, page 385 (1851). Ce travail a été le point de départ du présent Mémoire.

lation constante avec la nature des combinaisons dont on peut dégager le soufre? C'est ce que j'ai cherché à déterminer par l'expérience.

I. — *États du soufre.*

Entre tous les états du soufre, j'ai été conduit à distinguer deux états essentiels, limites stables auxquelles tous les autres peuvent être réduits, à savoir le soufre octaédrique ou soufre électronégatif, jouant le rôle d'élément comburant, et le soufre électropositif ou soufre combustible, amorphe en général et insoluble dans les dissolvants proprement dits. L'étude de ces deux états simplifie celle des combinaisons sulfureuses et la réduit à une opposition fondamentale. S'ils n'existent pas seuls, du moins tous les autres, dont le détail varie presque à l'infini, sont des états intermédiaires et transitoires : ils peuvent être ramenés à ces deux états principaux d'une manière non douteuse.

En effet, au soufre octaédrique se rattachent deux états moins stables : le soufre prismatique et le soufre mou et émulsionnable des polysulfures, tous deux transformables spontanément en soufre octaédrique sous la seule influence du temps. Rappelons ici que le soufre octaédrique peut demeurer liquide à la température ordinaire par suite d'une fusion récente ou de l'évaporation de ses dissolvants. Toutes ces variétés sont solubles dans le sulfure de carbone.

Le soufre électropositif peut être obtenu en mettant à nu le soufre de ses combinaisons oxygénées, chlorurées, bromurées, etc. Le soufre du chlorure et du bromure forme l'état limite le plus stable. Il est amorphe et insoluble dans les dissolvants proprement dits (eau, alcool, éther, sulfure de carbone, etc.)

Au soufre électropositif se rattachent un grand nombre de variétés plus ou moins distinctes que je crois pouvoir réduire à trois principales, toutes trois amorphes, mais

moins stables que celle qui précède, à savoir le soufre mou des hyposulfites, le soufre insoluble obtenu en épuisant la fleur de soufre par l'alcool et par le sulfure de carbone, et le soufre insoluble obtenu en épuisant par le sulfure de carbone le soufre mou obtenu sous l'influence de la chaleur.

La couleur de ces soufres divers peut être comprise entre le jaune citron et le rouge foncé ; elle dépend des circonstances de leur production et souvent, sinon toujours, de quelques traces de matières étrangères (composés organiques, iode, brome, sulfures métalliques, etc.) dont le soufre prend la teinte avec une extrême facilité (1).

Souvent ces variétés, au moment où elles prennent naissance, présentent une mollesse, une viscosité, une ducti-

---

(1) On pourra juger des couleurs que présente le soufre par les résultats suivants que M. Chevreul a bien voulu déterminer :

Soufre octaédrique	3 jaune $^1/_5$, ton 5.
Soufres insolubles dans le sulfure de carbone :	
Soufre extrait du soufre mou préparé par la chaleur	2 jaune $^1/_{10}$, ton 4.
Soufre extrait du soufre mou préparé par la chaleur, en opérant dans une atmosphère d'acide carbonique	5 orangé jaune, ton 4
Soufre de la fleur de soufre traitée par l'alcool et par le sulfure de carbone	3 jaune, ton 2.
Soufre de l'hyposulfite de soude décomposé par l'acide chlorhydrique ; devenu dur	3 jaune, ton 4.
Soufre obtenu en décomposant le tétrathionate de soude par l'acide azotique	2 orangé $^1/_{10}$, ton 5.
Soufre obtenu en décomposant le polysulfure d'hydrogène par l'acide azotique fumant	1 jaune, ton 4.
Soufre du chlorure de soufre décomposé par l'eau.	2 jaune, ton 5.
Soufre du chlorosulfure de carbone décomposé par la soude, etc	1 jaune, ton 2.
Soufre du bromure de soufre décomposé par l'eau, présente deux colorations distinctes dans le même échantillon	(*a*) jaune, ton 5. (*b*) 5 orangé jaune, ton 6.

Le sens de ces diverses désignations se trouve défini dans l'ouvrage suivant : *Exposé d'un moyen de définir et de nommer les couleurs d'après une méthode précise et expérimentale*, par M. E. Chevreul.

lité plus ou moins prononcées et une certaine solubilité dans le sulfure de carbone. Une fois ramenées à l'état solide, elles possèdent deux caractères communs : l'absence de toute forme cristalline et l'insolubilité dans le sulfure de carbone. Ces propriétés négatives, très-précieuses pour les distinguer et pour les isoler des variétés solubles, ne suffisent plus quand il s'agit de spécifier et de séparer les unes des autres les variétés insolubles. Mais on atteint ce résultat en tirant parti de leur inégale stabilité ; elle permet de les distinguer assez nettement, et conduit même à regarder le soufre insoluble produit dans certaines conditions comme un mélange de plusieurs variétés aussi différentes entre elles que le soufre prismatique et le soufre octaédrique.

En effet, ces variétés se distinguent les unes des autres par la facilité plus ou moins grande avec laquelle elles se transforment en soufre soluble et cristallisable, tant sous l'influence d'une température de 100 degrés, qu'au contact de divers corps, tels que les alcalis et leurs sulfures, l'hydrogène sulfuré et l'alcool. On peut d'ailleurs les ramener toutes à la variété insoluble la plus stable au contact de certains corps doués de propriétés électronégatives très-prononcées.

Je vais résumer ici les caractères de ces variétés.

1. *Soufre électropositif proprement dit.*

Je prendrai comme type le soufre isolé du chlorure du soufre par l'action de l'eau et purifié par le sulfure de carbone. C'est une matière jaune ou jaune-orangé, pulvérulente, amorphe, douée d'une certaine cohésion. Elle est insoluble dans le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther, et probablement dans tous les dissolvants proprement dits. Si l'on réussit à la dissoudre, c'est en la transformant. Cette matière peut être changée en soufre soluble et cristallisable, soit par l'action de la chaleur, soit au contact de certains corps.

Chauffée à 300 degrés dans un bain d'huile, puis refroidie très-lentement, ou soumise à deux ou trois sublimations successives, elle devient entièrement soluble dans le sulfure de carbone. Fondue ou sublimée rapidement, puis refroidie à l'air libre, elle ne devient que partiellement soluble dans le sulfure de carbone. Maintenue à 100 degrés pendant huit à dix heures, elle demeure en grande partie insoluble.

Si on la fait bouillir avec de l'alcool absolu pendant un quart d'heure, elle ne s'y dissout pas sensiblement et ne devient pas soluble dans le sulfure de carbone. Maintenue pendant huit jours sous une couche d'alcool froid, elle n'éprouve aucune modification appréciable. L'acide acétique cristallisable ne l'altère pas à froid. La digestion du soufre électropositif avec une solution chaude d'hyposulfate de baryte ou de bisulfite de potasse (lequel en dissout une partie) n'exerce pas d'autre influence que celle de la température.

Le contact d'une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré prolongé pendant trois jours, transforme une portion de cette matière en soufre soluble dans le sulfure de carbone : mais une grande partie demeure inaltérée. Dans les mêmes conditions, le polysulfure d'hydrogène ne la transforme pas, du moins en totalité.

Le sulfure de sodium, par un contact de huit jours, en dissout une partie, et change le reste en soufre soluble et cristallisable. Une solution aqueuse d'ammoniaque ou de potasse, par un contact de trois jours, blanchit le soufre électropositif, en dissout une partie et rend le reste, à une trace près, soluble dans le sulfure de carbone et cristallisable.

Le soufre électropositif se dissout assez rapidement dans une solution de bisulfite de potasse, laquelle agit à peine sur le soufre octaédrique pulvérulent. Au contraire, il paraît s'unir à froid avec le mercure plus difficilement que le soufre octaédrique.

Le soufre produit sous l'influence de l'acide nitrique

fumant présente les mêmes caractères que le précédent. Celui que l'on isole des composés oxygénés du soufre possède une couleur variable depuis le jaune pur jusqu'au rouge kermès : sa stabilité dépend des circonstances dans lesquelles il a été mis à nu : elle est en général comprise entre celle de l'état limite qui précède et celle du soufre insoluble extrait de la fleur de soufre. Quelle que soit sa stabilité, il peut être ramené à l'état limite par le contact du chlorure de soufre et de quelques autres corps, comme il sera dit plus loin.

2. *Soufre mou des hyposulfites.*

L'hyposulfite de soude décomposé convenablement par l'acide chlorhydrique concentré peut fournir un mélange de soufre insoluble dans le sulfure de carbone, et de soufre mou soluble dans ce même dissolvant. Cette solution possède une couleur jaune beaucoup plus prononcée que celle du soufre octaédrique; elle semble présenter les phénomènes de la diffusion épipolique. Si on l'évapore spontanément, on obtient de nouveau un mélange de soufre insoluble et de soufre mou soluble dans le sulfure de carbone. En réitérant cinq ou six fois ces opérations, on sépare finalement presque tout le soufre sous forme insoluble.

Ce soufre ainsi devenu insoluble conserve d'abord une certaine mollesse, puis il durcit complétement, surtout si on le pétrit à l'aide d'une baguette de verre. L'influence du temps suffit même pour durcir le soufre mou sans l'intervention d'aucun dissolvant. Après durcissement, il renferme d'ordinaire un peu de soufre soluble et cristallisable, régénéré au moment de la transformation.

Le soufre mou des hyposulfites est le plus souvent d'un jaune pur, parfois rougeâtre ou même verdâtre.

Le soufre des composés thioniques peut se présenter avec des caractères analogues à celui des hyposulfites. Je rappellerai qu'il en est de même de l'une des variétés de soufre rouge obtenues par M. Magnus sous l'influence de la chaleur.

D'après ces faits, il existe une variété de soufre mou insoluble et deux variétés de soufre mou solubles dans le sulfure de carbone. Ces deux dernières sont le soufre mou des polysulfures, qui se transforme spontanément en soufre soluble octaédrique, et le soufre mou des hyposulfites, qui se transforme spontanément en soufre amorphe et insoluble (1). Ces diverses variétés sont très-émulsionnables au sein des liquides où elles prennent naissance. Souvent même elles communiquent à leur solution sulfocarbonique une certaine opalescence qui disparaît par la filtration.

Le soufre mou obtenu sous l'influence de la chaleur dans les conditions ordinaires, celui auquel donne naissance un mélange de polysulfure et d'hyposulfite (produit de l'action des alcalis sur le soufre), peuvent être regardés comme un mélange des deux variétés de soufre mou solubles ; car le soufre obtenu dans les deux cas peut être séparé par les dissolvants en soufre soluble et cristallisable, extrêmement abondant, et en soufre amorphe et insoluble. On reproduit artificiellement un tel mélange en dissolvant ensemble les deux soufres mous dans le sulfure de carbone. Des observations de M. Ch. Deville, on peut induire que le soufre prismatique, cristallisé par fusion ou dans le sulfure de carbone, renferme une petite quantité de ce même soufre mou susceptible de devenir insoluble spontanément. J'ai remarqué que le soufre octaédrique lui-même, en apparence parfaitement pur, extrait du soufre en canons et cristallisé deux fois dans le sulfure de carbone, peut retenir des traces de soufre mou, lequel devient insoluble au bout de quelques jours.

L'étude du soufre insoluble qui résulte du soufre mou des hyposulfites donne lieu à une remarque assez impor-

(1) On peut distinguer encore la variété suivante de soufre mou, laquelle doit peut-être ses propriétés à un peu d'alcool retenu. Si l'on fait bouillir avec de l'alcool le soufre des hyposulfites, après son durcissement, et si l'on traite ensuite le produit par le sulfure de carbone, il arrive souvent que celui-ci abandonne un soufre liquide, lequel ne devient jamais insoluble dans le sulfure de carbone. Au bout de plusieurs jours seulement, il finit par durcir et devenir cristallisable.

tante, relative aux actions de contact déjà indiquées plus haut. Elle permet de vérifier que la transformation produite par les alcalis et par divers autres corps s'opère seulement au contact des agents employés, et non par propagation du mouvement moléculaire. Il suffit de préparer avec le soufre encore mou, mais déjà insoluble, un fragment arrondi de quelques millimètres de diamètre, et de le mettre en contact, soit avec les alcalis, soit avec les autres agents : sa surface seule est transformée en soufre soluble dans le sulfure de carbone; le centre demeure insoluble, sans acquérir d'ailleurs ni une stabilité plus grande, ni une stabilité moindre que celle qu'il possédait avant l'opération.

3. *Soufre insoluble de la fleur de soufre.*

On l'obtient en épuisant la fleur de soufre tour à tour par le sulfure de carbone et par l'alcool (1). Ce soufre est jaune-citron, insoluble dans l'alcool et le sulfure de carbone. Il paraît affecter dans certains cas la forme utriculaire. Il présente des caractères analogues à ceux du soufre électropositif proprement dit; mais il résiste moins longtemps, soit à l'influence de la chaleur, soit à celle des agents modificateurs. Ce soufre possède les caractères essentiels du soufre rouge de M. Magnus, à la couleur près.

Chauffé à 300 degrés et refroidi très-lentement, il se change entièrement en soufre soluble. Fondu rapidement, il ne se transforme qu'en partie en soufre soluble. Mais si on le maintient à 100 degrés pendant huit à dix heures, il devient entièrement soluble. D'après une expérience de M. Ch. Deville, cette variété, maintenue pendant quatre ans au contact du sulfure de carbone, commencerait à s'y dissoudre en se transformant.

L'alcool ne l'altère pas sensiblement, durant une ébullition d'un quart d'heure. Mais, au contact de l'alcool froid durant trois jours, une portion notable devient soluble dans

(1) Je dois à l'obligeance de M. Charles Deville un échantillon de cette variété qui a servi à plusieurs de mes expériences.

le sulfure de carbone. L'acide acétique ne l'altère pas à froid. Si on le fait digérer à chaud avec une solution saline neutre, une portion se transforme en soufre soluble, et la portion non transformée possède exactement la même stabilité que le soufre primitif. L'hydrogène sulfuré par un contact de trois jours le change presque entièrement en soufre soluble. Le polysulfure d'hydrogène est bien moins actif.

Un contact de trois jours, soit avec la potasse, soit avec le sulfure de sodium, le rend entièrement soluble dans le sulfure de carbone.

Enfin ce soufre, d'après M. Favre (1), est plus rapidement attaqué par l'acide hypochloreux que le soufre octaédrique; il dégage en s'oxydant un peu moins de chaleur.

4. *Soufre insoluble extrait du soufre mou préparé par la chaleur.*

On l'obtient en versant dans l'eau froide le soufre chauffé au-dessus de 170 degrés, et en épuisant le produit par le sulfure de carbone. Sa formation, dans les conditions ordinaires, est accompagnée d'une combustion partielle; mais les deux phénomènes sont indépendants l'un de l'autre, car j'ai obtenu cette même variété, avec tous ses caractères, en effectuant toute la préparation, y compris la trempe, dans une atmosphère d'acide carbonique.

Sa couleur varie depuis le jaune citron jusqu'au rouge plus ou moins foncé : d'après Mitscherlich, elle paraît dépendre surtout de la décomposition par le feu de traces de matières organiques mélangées avec le soufre.

Cette variété est la moins stable de toutes. Elle renferme en général quelques traces de soufre insoluble un peu plus stable, identique à celui de la fleur de soufre.

Voici les caractères de cette variété :

Elle peut se conserver sans altération pendant plusieurs années. Toutefois une portion sensible est déjà redevenue soluble et cristallisable au bout d'une année. Fondue rapi-

(1) *Journal de Pharmacie*, 3e série, tome XXIV, pages 343, 344 (1853).

dement, puis refroidie, elle ne devient pas entièrement soluble dans le sulfure de carbone; mais elle le devient, si on la chauffe à 300 degrés, et si on la soumet à un refroidissement très-lent. Maintenue à 100 degrés pendant une heure ou deux, elle devient entièrement soluble : la présence de l'eau, des acides chlorhydrique, acétique concentrés, n'empêche pas cette transformation. Si on l'arrête avant qu'elle soit totale, la portion demeurée insoluble conserve exactement la même stabilité que le soufre primitif. La digestion à chaud avec des solutions d'hyposulfate de baryte et de bisulfite de potasse donne lieu à une remarque analogue.

Si l'on fait bouillir ce soufre avec de l'alcool, on peut parvenir à l'y dissoudre entièrement, comme l'a observé M. Ch. Deville; j'ai même reconnu qu'il suffit de faire bouillir ce soufre avec un peu d'alcool absolu pendant quelques minutes pour transformer, par action de contact, la portion non dissoute en soufre soluble dans le sulfure de carbone et cristallisable. Une trace seulement demeure insoluble et paraît appartenir à la troisième variété (soufre insoluble de la fleur de soufre). La portion qui cristallise au sein de l'alcool refroidi est également devenue soluble dans le sulfure de carbone. Cette action modificatrice de l'alcool n'est pas due à la chaleur, car une température de 80 degrés ne transforme le soufre insoluble dont il s'agit qu'avec une lenteur beaucoup plus grande. D'ailleurs, au contact de l'alcool froid prolongé pendant trois jours, ce soufre devient, à une trace près, soluble dans le sulfure de carbone et cristallisable.

L'éther même exerce une action analogue, car non-seulement il dissout à l'ébullition un peu du soufre précédent, mais le soufre non dissous devient partiellement soluble dans le sulfure de carbone.

Ces faits prouvent que le soufre insoluble dans le sulfure de carbone ne saurait être regardé comme soluble dans

d'autres liquides, au moins en son état primitif : avant de se dissoudre, il change d'état au contact du dissolvant.

Un contact de trois jours avec l'hydrogène sulfuré froid le change entièrement, ou à peu près, en soufre soluble et cristallisable. Le polysulfure d'hydrogène ne le transforme pas complétement et ne modifie pas sa stabilité. Un contact de trois jours avec une solution d'ammoniaque, de soude, de potasse, de sulfure de sodium, produit la même transformation. Il suffit même de le mouiller avec une solution de sulfure de sodium pour le changer, au bout de quelques minutes, en soufre soluble dans le sulfure de carbone. Les solutions d'hydrate de baryte, de bioxyde de baryum, de carbonate de soude et même d'hyposulfite de soude, toutes substances douées d'une réaction alcaline, produisent pareillement une transformation partielle de ce soufre dans la variété soluble et cristallisable.

Le contact à froid, et durant huit jours, de l'eau, de l'acide acétique, du bisulfite d'ammoniaque, de l'oxyde d'argent sec ou humide, du bioxyde de manganèse, du fer humecté, du platine (lames et noir), n'exerce aucune action appréciable.

L'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique même le transforment partiellement en une variété plus stable analogue à celle de la fleur de soufre ; toutefois leur action n'est pas très-prononcée. L'acide sulfureux est beaucoup plus efficace, circonstance qui paraît expliquer la stabilité du soufre insoluble extrait de la fleur de soufre : car cette substance se forme dans une atmosphère d'acide carbonique. Mais la stabilité de la variété obtenue par la chaleur seule est surtout accrue par le contact de diverses substances dont il sera question tout à l'heure.

Ce même soufre se dissout plus aisément que le soufre octaédrique dans le sulfite de soude.

D'après ce qui précède, les caractères essentiels qui distinguent des autres cette variété de soufre insoluble sont

tirés principalement de sa transformation plus rapide en soufre soluble et cristallisable, soit sous l'influence d'une température de 100 degrés, soit au contact de l'alcool et des alcalis.

Toutes les variétés de soufre amorphe dont je viens d'exposer les caractères peuvent être ramenées à la variété fondamentale la plus stable, si on les maintient à froid en contact avec le chlorure de soufre, le bromure de soufre, l'iode, et même, jusqu'à un certain point, avec l'acide nitrique fumant.

Au contraire, toutes ces variétés sont transformées entièrement en soufre octaédrique, si on les soumet à des fusions ou à des sublimations réitérées; si on les chauffe à 300 degrés et si on les laisse refroidir très-lentement; si on les reprécipite après les avoir dissoutes dans un alcali, ou plus exactement dans un sulfure alcalin; enfin, si on les maintient pendant quelques semaines en contact avec une solution de potasse ou de sulfure de sodium à la température ordinaire.

Le soufre prismatique paraît être dans certains cas l'un des termes intermédiaires de cette transformation. En effet, la succession des modifications calorifiques du soufre s'accorde avec cette interprétation; et M. Ch. Deville a remarqué la coexistence du soufre prismatique avec le soufre mou dans les solutions sulfocarboniques. J'ai fait plusieurs fois la même remarque dans l'étude du soufre produit par voie humide.

Tandis que le soufre amorphe peut être changé en soufre octaédrique par action de contact, le soufre octaédrique ne peut se changer en soufre amorphe sans passer par une combinaison ou sans éprouver l'action de la chaleur. Aucune des tentatives faites pour le modifier par simple dissolution ou par action de contact n'a réussi.

En résumé, toutes les formes du soufre se réduisent à

deux états essentiels, le soufre électropositif, amorphe et insoluble, et le soufre électronégatif ou soufre octaédrique : des deux états, ce dernier constitue le plus stable.

Les résultats précédents représentent les états du soufre indépendamment des circonstances dans lesquelles il prend naissance ; il reste à définir la relation que ces états présentent avec les combinaisons dont le soufre peut être extrait.

II. — *Si la relation entre les états du soufre et ses combinaisons est constante.*

L'état du soufre dégagé d'une combinaison peut dépendre de l'état antérieur du soufre qui a servi à la former ; des conditions physiques et chimiques dans lesquelles le soufre prend naissance ; enfin de la nature propre de la combinaison elle-même. J'ai examiné successivement l'influence de ces causes diverses.

L'état antérieur du soufre a fixé d'abord mon attention à l'origine des présentes recherches. J'ai combiné successivement, à chaud et à la température ordinaire, du soufre appartenant aux diverses variétés, avec les corps suivants : potasse, sulfure alcalin, acide sulfurique anhydre, sulfite de soude, bisulfite de potasse, brome, iode. Le soufre, dégagé de toutes ces combinaisons, présente un état constant et indépendant de son état initial.

Relativement aux conditions dans lesquelles le soufre prend naissance, l'état du soufre dégagé d'une combinaison me paraît en général indépendant de l'agent employé pour le mettre à nu, pourvu que cet agent ne soit ni alcalin, ni oxydant, et que son action s'exerce rapidement et sans notable dégagement de chaleur.

L'influence des circonstances qui précèdent se justifie par des expériences directes. En effet, les alcalis, les sels alcalins et les sulfures alcalins modifient par contact le soufre insoluble tout formé et le changent en soufre soluble et cristallisable ; l'hydrogène sulfuré agit dans le même sens, mais d'une

manière moins marquée. Au contraire, les corps oxydants ramènent le soufre, au moment où il prend naissance, à l'état de soufre insoluble. On remarquera que ces divers agents modificateurs font prendre au soufre un état correspondant aux combinaisons qu'ils tendent à former avec lui : car les alcalis tendent à former des sulfures, lesquels répondent au soufre cristallisable, de même que l'hydrogène sulfuré; tandis que le soufre insoluble répond aux acides oxygénés du soufre, que tendent à produire les agents oxydants. D'où résulte la nécessité de dégager le soufre de ses composés dans des conditions telles, qu'il ne soit pas sur le point d'entrer dans une combinaison nouvelle.

Passons à l'examen des conditions physiques dans lesquelles le soufre prend naissance : l'influence de ces conditions résulte principalement de la stabilité inégale des divers états du soufre. En effet, parmi tous ces états, le soufre octaédrique constitue le plus stable, celui auquel le soufre tend à revenir spontanément, surtout sous l'influence de la chaleur, et tant qu'il n'a pas acquis une cohésion suffisante pour assurer la permanence de son arrangement moléculaire. C'est pourquoi, lorsque le soufre se manifeste sous l'état amorphe et insoluble, il est nécessaire de le dégager et de l'isoler aussi rapidement que possible et en évitant tout notable développement de chaleur. Ces influences contraires ne peuvent être évitées d'une manière absolue, car toute action chimique implique un phénomène calorifique; de plus la précipitation du soufre à la température ordinaire exige presque toujours plusieurs heures; enfin ce corps traverse d'ordinaire un état mou, plus ou moins caractérisé, avant de devenir solide. Aussi, dans les réactions où le soufre insoluble prend naissance, se forme-t-il en général une certaine proportion de soufre cristallisable régénéré, soit en même temps, soit consécutivement. Cette proportion est faible et souvent presque nulle dans la destruction des composés très-électronégatifs, tels que le chlorure de soufre par

exemple : alors les conditions de la décomposition n'exercent presque aucune influence sur la nature du soufre précipité. Mais leur rôle est beaucoup plus marqué dans la destruction des composés faiblement électronégatifs, des hyposulfites par exemple. Dans ce cas, les réactions lentes doivent être évitées avec d'autant plus de soin, que l'état mou est plus durable et plus prononcé. On sait d'ailleurs que la fonction du soufre dans ces composés est si peu accusée, que plusieurs chimistes ont attribué au soufre qu'ils renferment deux rôles simultanés, celui d'élément combustible et celui d'élément comburant. Toutefois, même dans la décomposition des hyposulfites, le soufre peut être obtenu presque entièrement à l'état insoluble, pourvu que l'on se place dans des conditions convenables.

Une complication analogue à celle qui vient d'être signalée s'observe dans toutes les transformations du même ordre et dans un grand nombre de réactions chimiques : ainsi le changement du phosphore blanc en phosphore rouge est toujours incomplet ; ainsi l'oxygène modifié ou ozone se produit seulement à l'état de traces dans les réactions les plus favorables ; ainsi encore le bioxyde de baryum ne donne naissance qu'à une quantité souvent très-faible de l'eau oxygénée correspondante à son équivalent ; il en est de même de la plupart des réactions de la chimie organique. Toutes ces variations, ces anomalies apparentes, résultent du jeu simultané de deux tendances contraires : d'une part, le groupement moléculaire primitif tend à se conserver ; d'où résulte la formation de l'eau oxygénée, de l'ozone, du soufre insoluble, etc. D'autre part, les éléments tendent vers l'état d'équilibre le plus stable, c'est-à-dire vers l'état d'oxygène et d'eau libre, d'oxygène ordinaire, de soufre octaédrique, etc. La prépondérance relative de l'une ou de l'autre de ces deux tendances est déterminée par des causes très-diverses et souvent très-difficiles à apprécier, telles que les dégagements de chaleur et d'électricité qui se produisent

nécessairement et avec une intensité variable dans tout phénomène chimique; les diverses actions physiques (lumière, mouvement, etc.) exercées simultanément; la durée des décompositions; l'état plus ou moins liquide et dès lors plus ou moins favorable aux transformations spontanées des matières produites tout d'abord; la différence de stabilité, surtout efficace à l'origine, qui existe entre les états divers de ces mêmes matières; les actions de contact développées soit par de petites quantités de substances étrangères, soit par les corps réagissants eux-mêmes, etc.

C'est en tenant compte de toutes ces causes perturbatrices, et en atténuant autant que possible leurs effets, que je suis parvenu aux conclusions de ce travail. Quel que soit le trouble apporté par ces phénomènes accessoires, on peut; en général, en décomposant convenablement une combinaison sulfurée, parvenir à en extraire tout le soufre ou presque tout le soufre sous une forme unique et déterminée. En un mot, l'état du soufre retiré d'une combinaison, dans des conditions convenables, est lié à la nature de cette combinaison elle-même.

Cette conclusion s'accorde avec tous les faits connus; guidé d'abord par un point de vue tout différent, j'y ai été conduit par l'observation d'un grand nombre de phénomènes nouveaux, et je pense que cette conception générale se prêtera à l'explication des faits que pourra révéler la discussion des opinions que je vais développer. Toutefois, il importe de rappeler, avant de passer outre, que toute explication théorique doit être prise dans un sens moins absolu que les faits eux-mêmes auxquels elle sert de lien; elle est subordonnée à la découverte ultérieure des phénomènes encore inconnus, lesquels pourront conduire à la modifier. Quant à présent, ce qui me paraît appuyer le plus fortement les idées que je vais exposer, c'est la convergence vers une même conclusion des faits relatifs aux actions de contact, à l'influence prédisposante des corps qui

se combinent au soufre, et à la nature du soufre séparé de ses combinaisons.

III. — *Relation entre les états du soufre et la nature des composés sulfureux.*

Voici dans quelles conditions j'ai préparé le soufre et sous quelles formes il s'est présenté.

1. *Soufre produit par l'action de la pile.*

Si l'on décompose par la pile une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré, le soufre dépose au pôle positif; il est entièrement soluble dans le sulfure de carbone et cristallisable. L'électrolyse de l'hydrogène sulfuré est lente et difficile.

L'électrolyse de l'acide sulfureux en solution aqueuse et celle de l'acide sulfurique monohydraté fournissent au pôle négatif du soufre amorphe et insoluble dans le sulfure de carbone.

Le soufre préparé avec l'acide sulfureux est assez abondant, jaune-rougeâtre, demi-mou, analogue à celui des composés thioniques. Il renferme une trace de soufre cristallisable.

Le soufre de l'acide sulfurique est rougeâtre et très-peu abondant; la chaleur le transforme complétement en soufre soluble et cristallisable.

Ces expériences ont été faites en opérant avec quatorze éléments de Bunsen; les électrodes étaient assez rapprochés pour que la décomposition eût lieu; ils étaient formés par des lames de platine larges de 1 centimètre et longues de 1 décimètre. Le pôle sur lequel se déposait le soufre était entouré d'un tube de verre fermé par son bout inférieur. Les expériences ont été exécutées à l'abri du contact de l'air et de toute matière organique.

Cette décomposition de l'hydrogène sulfuré, HS, en hydrogène et soufre, me paraît semblable à la décomposition de l'eau, HO, en hydrogène et oxygène; on sait, en effet, com-

bien sont grandes les analogies chimiques de l'eau et de l'hydrogène sulfuré.

D'ailleurs le soufre dégagé par électrolyse de l'hydrogène sulfuré ne pourrait guère résulter d'une oxydation secondaire, car le soufre produit sous une influence oxydante est du soufre insoluble et amorphe, comme il sera dit plus loin, et non du soufre soluble et cristallisable.

De même la précipitation du soufre uni à l'oxygène dans l'acide sulfurique est semblable à celle d'un métal séparé de son oxyde ou de son chlorure : ce rapprochement n'est guère douteux, si l'on réfléchit au lien qui rattache les métaux proprement dits à l'antimoine et au tellure, et par suite au sélénium et au soufre lui-même.

Quoi qu'il en soit, les expériences qui précèdent établissent que l'état du soufre varie avec le pôle sur lequel il se précipite : sur le pôle positif se forme du soufre cristallisable et soluble (soufre électronégatif) ; sur le pôle négatif se dépose du soufre amorphe et insoluble (soufre électropositif). Ces résultats s'accordent avec tous ceux qui vont suivre.

2. *Soufre produit par la décomposition d'un composé sulfuré.*

Le soufre produit dans la décomposition des polysulfures et des composés analogues dans lesquels le soufre joue le rôle d'élément comburant électronégatif, est du soufre octaédrique, soluble dans le sulfure de carbone ; tandis que le soufre produit dans la décomposition des combinaisons oxygénées, chlorurées, bromurées, dans lesquelles le soufre joue le rôle d'élément combustible électropositif, est formé par du soufre amorphe et insoluble dans le sulfure de carbone. Tel est le résultat essentiel de mon étude. Voici le détail des expériences.

Polysulfures.

Le soufre qui se forme dans la décomposition spontanée du polysulfure d'hydrogène (préparé avec un polysulfure

alcalin pur) et dans celle du polysulfure de calcium est entièrement soluble dans le sulfure de carbone et cristallisable en octaèdres. Il en est de même du soufre formé dans la décomposition par les acides des polysulfures purs de potassium et d'ammonium.

J'ai employé pour ces expériences du polysulfure d'ammonium en beaux cristaux rouges. Quant au polysulfure de potassium, il a été obtenu par le procédé suivant, lequel permet d'éviter complétement l'accès de l'oxygène de l'air. On a pris deux volumes exactement égaux d'une solution concentrée de potasse pure, puis on a introduit l'un d'eux dans un flacon qui ne communiquait pas directement avec l'atmosphère; on a déplacé par l'hydrogène l'air des flacons et celui de la dissolution. Cela fait, on a sursaturé le liquide d'hydrogène sulfuré, de façon à former du sulfhydrate de sulfure; puis l'autre moitié de la solution de potasse a été placée dans un ballon et saturée d'hydrogène pur. Ce ballon étant fixé en avant du flacon de sulfhydrate de sulfure de potassium, on a retourné le ballon à potasse sans le détacher, et on en a chassé le contenu dans le flacon à sulfhydrate, à l'aide du courant d'hydrogène lui-même. On a ainsi obtenu du monosulfure de potassium pur et préparé à l'abri de toute oxydation. Dans un nouveau ballon, on a placé de la fleur de soufre en quantité suffisante, on a rempli le ballon d'hydrogène pur, puis on y a fait passer le monosulfure de potassium déplacé à l'aide du courant d'hydrogène, comme précédemment. Après une digestion suffisante, on a partagé en quatre parties la liqueur, toujours en opérant à l'abri du contact de l'air. Un quart a été versé, au sein d'une atmosphère d'hydrogène, dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique; un quart dans une solution étendue d'acide sulfurique; dans la troisième partie on a fait pénétrer de l'acide chlorhydrique concentré; dans la quatrième partie, de l'acide sulfurique étendu. Les deux premières opérations ont fourni du polysulfure d'hydrogène pur; les deux dernières du soufre, selon les conditions bien connues de la prépara-

tion de la première substance (1). On sait en effet qu'elle est stable en présence des acides, mais décomposée au contact d'un excès de sulfure alcalin.

Il est bon de faire observer que le soufre formé dans la décomposition spontanée du polysulfure d'hydrogène présente parfois une cohésion, une dureté toutes spéciales, ce qui ralentit sa dissolution par le sulfure de carbone. Dans mes expériences, la décomposition spontanée du polysulfure d'hydrogène s'opérait au contact de l'air, ce qui n'a troublé aucun des résultats; mais il eût été préférable d'opérer dans une atmosphère privée d'oxygène.

Si l'on néglige les précautions qui précèdent dans la préparation des polysulfures, ils s'oxydent très-rapidement sous l'influence de l'air et se trouvent mélangés de composés thioniques. Au moment de la décomposition par un acide, le composé thionique fournit du soufre amorphe, et de l'acide sulfureux susceptible d'en former, en réagissant sur l'hydrogène sulfuré dégagé simultanément. Par suite, le soufre produit par le polysulfure alcalin, ou par le polysulfure d'hydrogène qui en dérive, et qui dissout le soufre mou des hyposulfites, se trouve mélangé avec un peu de soufre amorphe. Je rappellerai que le polysulfure d'hydrogène n'exerce sur le soufre insoluble qu'une action de contact ou nulle ou du moins très-faible. On rentre encore dans les mêmes conditions en opérant sur une simple dissolution de soufre dans les alcalis, ou sur un mélange artificiel de sulfure et d'hyposulfite. Mais les précautions qui précèdent permettent d'éviter un tel accident et d'extraire des polysulfures du soufre entièrement soluble et cristallisable.

Le soufre cristallisable se forme également lorsque le soufre se sépare d'un dissolvant proprement dit (2). Ainsi j'ai

(1) Berthollet, *Annales de Chimie*, tome XXV, page 248 (1798). — Thenard, *Traité de Chimie*, tome I, page 538 (1834). Le soufre ainsi séparé est d'abord mou, mais il durcit spontanément.

(2) Sauf le cas signalé relatif au soufre mou des hyposulfites devenant insoluble pendant l'évaporation du dissolvant.

dit que le soufre amorphe ne se dissolvait dans l'alcool ou l'éther, qu'à la condition d'une transformation préalable en soufre cristallisé. Il en est de même du soufre simplement dissous dans le chlorure de soufre, dans le bromure de soufre et dans l'acide sulfurique anhydre : si on le sépare de ces liquides par leur évaporation ou par leur décomposition, il reparaît sous forme cristallisable, quel qu'ait été d'ailleurs son état primitif.

Au contraire, on obtient du soufre amorphe et insoluble, en décomposant spontanément, ou par l'eau, ou par l'acide chlorhydrique, le chlorure de soufre, le chlorosulfure de carbone, le bromure de soufre, l'iodure de soufre, l'hyposulfite de soude, le trithionate de potasse, le tétrathionate de soude, l'acide pentathionique.

Chlorure de soufre.

On introduit dans un flacon 1 volume de chlorure de soufre *distillé*, et 15 à 20 volumes d'eau ; de temps en temps on agite ce mélange ; la décomposition est assez lente. Au bout de six jours, elle est à peu près terminée. On enlève l'eau par décantation et on sèche le produit à froid, et on le traite par le sulfure de carbone. On obtient ainsi du soufre jaune-orangé insoluble, et une petite quantité de matière soluble formée principalement ou exclusivement par du chlorure de soufre non décomposé.

En opérant avec de l'eau qui renferme de l'alcool, de l'acide acétique, de l'hydrogène sulfuré, de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique, on obtient également du soufre insoluble doué du maximum de stabilité ; le sulfure de carbone lui enlève seulement un peu de chlorure de soufre mêlé de soufre mou, lequel devient insoluble dans le sulfure de carbone, durant le cours des traitements.

Le chlorure de soufre, traité à froid par l'acide nitrique ordinaire ou fumant, s'attaque avec une extrême violence

et se dissout entièrement. Si l'acide nitrique est employé en proportion insuffisante, il ne se forme pas davantage de soufre libre.

En résumé, le chlorure de soufre fournit dans les conditions les plus diverses du soufre amorphe et insoluble.

Chlorosulfure de carbone.

Ce composé a été préparé en faisant passer dans un tube rouge un mélange de chlore et de sulfure de carbone. Puis, on a traité le liquide obtenu par une solution de soude étendue de son volume d'eau. Une réaction assez violente s'est manifestée, et du soufre s'est déposé en grande quantité. Ce soufre est jaune clair, amorphe, presque entièrement formé de soufre insoluble dans le sulfure de carbone, malgré les conditions de sa production (chaleur, alcalis). Il s'émulsionne facilement; l'alcool, l'eau, le sulfure de carbone le mouillent très-imparfaitement. Il présente le maximum de stabilité.

Bromure de soufre.

Le protobromure de soufre, sans excès de soufre, n'est décomposé par l'eau qu'avec une extrême lenteur. Au bout de dix-huit jours l'action est à peu près terminée. On traite par le sulfure de carbone : presque tout le soufre demeure insoluble sous forme de poudre et de grains orangés. La partie soluble est formée principalement par le bromure de soufre. On la traite de nouveau par l'eau, et, après plusieurs traitements successifs, on parvient à réduire le bromure presque entièrement en soufre insoluble; une trace de soufre octaédrique rougeâtre se manifeste lors du dernier traitement.

Le bromure de soufre traité à froid par l'acide nitrique concentré ou même dilué s'y dissout sans résidu.

A du bromure de soufre on ajoute un excès de brome, puis on le décompose par l'eau : on obtient exactement le même résultat qu'avec le protobromure.

Dans le bromure de soufre on dissout un excès de soufre octaédrique, puis on le décompose par l'eau : on obtient du soufre insoluble et du soufre octaédrique dont la proportion répond sensiblement au soufre octaédrique primitivement dissous. Ceci prouve que le soufre, dissous simplement dans le bromure sans s'y combiner, n'a éprouvé aucune modification. On peut confirmer cette conclusion en décomposant, par l'acide nitrique ordinaire ou fumant, le même bromure de soufre saturé de soufre octaédrique : le bromure disparaît, et il reste du soufre octaédrique entièrement soluble dans le sulfure de carbone; or je montrerai plus loin que le soufre dégagé d'une combinaison par l'acide nitrique est du soufre amorphe et insoluble.

En résumé, le bromure de soufre fournit du soufre amorphe, insoluble, doué du maximum de stabilité.

Iodure de soufre.

L'iode et le soufre s'unissent aisément et forment un composé fusible au bain-marie; mais la nature réelle de ce composé est douteuse, car il ne présente aucune stabilité. Il suffit de le traiter par le sulfure de carbone pour le résoudre presque entièrement par simple dissolution et cristallisation dans ses éléments. Une température prolongée de 80 à 100 degrés en volatilise presque tout l'iode. Cette séparation par volatilité s'opère même à la longue à la température ordinaire, sans qu'il y ait fixation d'eau sur le mélange ou formation d'acide iodhydrique. Après la séparation de l'iode, produite ou complétée par le sulfure de carbone, il reste du soufre amorphe et insoluble, retenant encore une trace d'iode, dont la séparation totale est très-difficile. Le sulfure de carbone évaporé abandonne finalement un peu de soufre mou, presque noir, amorphe et insoluble, et du soufre cristallisé; ce dernier retient de l'iode et renferme parfois quelques cristaux d'apparence prismatique.

Hyposulfite de soude.

La précipitation du soufre contenu dans l'hyposulfite de soude exige des précautions toutes particulières : la formation du soufre insoluble y est constante, mais la proportion relative du soufre cristallisable, régénéré simultanément, varie extrêmement suivant les conditions en apparence les plus minutieuses. Cette circonstance s'explique par le rôle électronégatif si peu prononcé de la portion du soufre que l'on sépare de l'acide hyposulfureux, et par l'état mou qu'il affecte au plus haut degré, au moment où il est mis en liberté. Aussi est-il nécessaire d'opérer la séparation du soufre le plus rapidement possible, en évitant tout dégagement de chaleur et toute cause propre à provoquer une transformation moléculaire, enfin dans des conditions telles, qu'il acquière tout de suite une certaine cohésion. En opérant ainsi, on peut obtenir presque tout le soufre sous forme insoluble, ou se séparant tel du sulfure de carbone qui l'a d'abord dissous à l'état mou.

J'exposerai avec détail ces diverses conditions, dont l'étude est assez curieuse. Pour obtenir les résultats les plus nets possibles, on verse la solution d'hyposulfite dans l'acide chlorhydrique concentré, et non l'acide dans la solution. On laisse le soufre se déposer sans trop remuer la liqueur, sans l'agiter avec une baguette de verre et sans l'exposer à la lumière solaire (1) ; dès qu'il s'est séparé, on le recueille sur un filtre, on le lave rapidement avec l'acide chlorhydrique étendu, et on le dessèche en le comprimant doucement dans du papier buvard. Dès que le soufre a été isolé, on le traite aussitôt par le sulfure de carbone, lequel enlève une portion du soufre à l'état mou ; mais ce soufre devient peu à peu insoluble par des évaporations réitérées faites à la température ordinaire. Après huit à dix opérations de ce genre, le soufre est devenu presque entièrement insoluble,

(1) Voir Daguin, *Comptes rendus*, tome XX, page 1667 (1845).

sauf une très-petite quantité de soufre cristallisable.

Voici le but de ces diverses précautions : l'hyposulfite doit être versé dans l'acide, et non l'acide dans l'hyposulfite, parce que l'hyposulfite de soude, sel alcalin, exerce par contact une certaine action modificatrice sur le soufre insoluble, comme l'expérience directe l'a montré; l'acide doit être concentré, parce que le soufre se sépare ainsi plus rapidement et dans un état de cohésion plus grande; d'ailleurs, et cette remarque est capitale, d'après les expériences de M. Favre (*Journ. de Pharm.*, 3e série, t. XXIV, p. 345; 1853), l'hyposulfite de soude, décomposé par un acide en solution moyennement concentrée, absorbe de la chaleur; tandis que si la dissolution est extrêmement étendue, il y a dégagement de chaleur. Il est nécessaire de laver le soufre avec de l'acide chlorhydrique, car autrement il entre en émulsion et traverse les filtres (1). On doit éviter toute friction avec une baguette de verre, laquelle détermine le durcissement très-rapide du soufre mou insoluble, non sans régénération de soufre cristallisable dû probablement à un brusque dégagement de chaleur. Enfin il faut isoler le soufre mou soluble le plus rapidement possible, si l'on veut constater ses propriétés avant qu'il ait durci. Parfois le soufre séparé des hyposulfites prend une odeur marquée d'hydrogène sulfuré. Cette circonstance, due à des causes mal connues, doit être évitée; elle ne se produit pas avec l'acide chlorhydrique concentré. Si on néglige les précautions qui précèdent, particulièrement si l'on opère dans des liqueurs étendues et avec des acides faibles, le soufre qui se précipite est un mélange, tantôt mou, tantôt même pulvérulent, de soufre insoluble et de soufre cristallisable, mélangés en proportion variable. Pour apprécier cette proportion, il est bon d'opérer sur le dépôt total et non sur les dépôts successivement formés; car il peut arri-

(1) Le soufre ainsi isolé renferme du chlorure de sodium mécaniquement interposé, lequel concourt peut-être à augmenter sa cohésion.

ver que les premiers dépôts soient plus riches que les derniers en soufre cristallisable, ce qui est dû probablement à une cause toute mécanique : le soufre insoluble est très-émulsionnable et demeure en suspension dans les liqueurs plus longtemps que le soufre cristallisable. Du reste, ce phénomène ne se produit pas toujours, et le soufre obtenu par la précipitation fractionnée de l'hyposulfite ne présente pas de différence notable aux diverses époques de l'opération.

Voici les données de plusieurs expériences :

Un gramme d'hyposulfite de soude séché à 110 degrés a été placé dans un petit ballon, lequel ne communiquait pas directement avec l'atmosphère. On a dirigé dans ce ballon un courant de gaz chlorhydrique sec pendant une demi-heure, puis on a abandonné le tout pendant douze heures. Le sel, qui d'abord avait conservé son aspect, est devenu jaunâtre. On a déplacé l'excès de gaz chlorhydrique par un courant d'air sec, puis on a traité la masse par l'eau. On a ainsi obtenu un soufre jaune émulsionnable et demi-mou. Une petite quantité est entrée en dissolution dans le sulfure de carbone et a fourni quelques cristaux ; mais presque tout est demeuré insoluble.

Sur 20 grammes d'hyposulfite de soude cristallisé, on a versé de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse saturée. Après vingt-quatre heures de réaction, on a enlevé la partie liquide et lavé par décantation le soufre déposé. Ce soufre est jaune, floconneux, émulsionnable. Traité par le sulfure de carbone, il demeure presque entièrement insoluble. Le dissolvant, filtré et évaporé au bain-marie, abandonne une petite quantité de soufre rougeâtre, lequel traité de nouveau par le sulfure de carbone se sépare en soufre insoluble rougeâtre et en soufre soluble. Finalement tout se réduit à une très-petite quantité de soufre soluble, tout le reste demeurant insoluble.

300 grammes d'hyposulfite de soude pulvérisés et décomposés par l'acide chlorhydrique concentré, ont fourni du

soufre en majeure partie insoluble dans le sulfure de carbone, en partie soluble, mais devenant peu à peu insoluble. Après cinq traitements successifs par ce dissolvant, la dernière et faible portion demeurée soluble a fourni successivement du soufre octaédrique, du soufre d'apparence prismatique et du soufre devenant insoluble.

L'expérience suivante peut être regardée comme type : 125 grammes d'hyposulfite de soude ont été dissous à froid dans 500 grammes d'eau, et on a versé la dissolution dans moitié de son volume d'acide chlorhydrique concentré. On a mélangé rapidement, et on a abandonné le tout jusqu'à ce que la liqueur surnageante se fût éclaircie, ce qui a exigé quelques heures ; puis on a décanté, jeté sur un filtre, lavé rapidement avec de l'eau chargée d'acide chlorhydrique, égoutté et comprimé le soufre. Traité par le sulfure de carbone, il s'est partagé en deux portions : la principale insoluble, l'autre soluble, mais devenant peu à peu insoluble durant les évaporations successives opérées à une basse température. Après huit évaporations, une petite quantité seulement demeurait soluble ; elle n'était pas encore cristallisable.

L'hyposulfite de soude préparé, soit à chaud, soit à froid, au moyen du sulfite de soude et des diverses variétés de soufre, fournit, par l'acide chlorhydrique, du soufre doué de caractères semblables au précédent.

L'expérience qui suit est relative à la précipitation fractionnée du soufre.

20 grammes d'hyposulfite de soude cristallisé ont été dissous dans 300 centimètres cubes d'eau et décomposés par une proportion d'acide insuffisante. Le soufre déposé est mou, et en grande partie insoluble dans le sulfure de carbone ; la portion dissoute tout d'abord, devient insoluble durant les traitements, sauf une quantité de soufre cristallisé notable, quoique assez faible ; la portion demeurée tout d'abord insoluble durcit peu à peu, et, après quinze jours de repos, cède au sulfure de carbone un peu de soufre oc-

taédrique. L'eau mère de la précipitation précédente a été filtrée et décomposée par un excès d'acide chlorhydrique. Le soufre précipité présente les mêmes caractères que le soufre obtenu en premier lieu.

Les observations suivantes se rapportent à l'action des acides faibles ou étendus.

Un gramme d'hyposulfite de soude a été dissous dans un litre d'eau, puis on a versé dans la liqueur quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Elle ne s'est troublée qu'après quelques heures, et graduellement. Au bout de deux jours, il s'était formé un dépôt blanchâtre. Ce soufre, traité par le sulfure de carbone, a fourni une portion insoluble et une portion, la plus considérable des deux, soluble et immédiatement cristallisable. L'eau mère, décantée et filtrée, a déposé au bout de quatre jours une nouvelle proportion de soufre, en partie insoluble, en majeure partie soluble et cristallisable. Dans une autre expérience semblable, la portion de soufre dissoute tout d'abord par le sulfure de carbone a fourni un soufre d'apparence prismatique et un peu de soufre devenu insoluble.

Ces faits montrent que le soufre séparé lentement et dans des liqueurs très-étendues, tend à repasser à l'état le plus stable, celui de soufre cristallisable. Un fait analogue se retrouve dans la décomposition des hyposulfites par les acides faibles, tels que l'acide acétique et l'acide butyrique. Cette décomposition est lente et très-incomplète; elle fournit du soufre insoluble mêlé avec une proportion très-notable de soufre cristallisable. Mais si à l'eau mère filtrée on ajoute de l'acide chlorhydrique, une nouvelle quantité de soufre, beaucoup plus considérable que la première, se précipite, et elle est formée en grande partie de soufre insoluble.

Dans une autre expérience, on a commencé la précipitation par l'acide chlorhydrique, continué par l'acide acétique, lequel n'a pas pu la compléter, et terminé par l'acide chlorhydrique : le soufre recueilli aux divers moments de

l'expérience présentait les mêmes caractères respectifs que ci-dessus.

L'acide sulfurique précipite de l'hyposulfite de soude un soufre analogue à celui que produit l'acide chlorhydrique, seulement il présente souvent une teinte rougeâtre et est un peu plus stable.

L'acide sulfureux sépare de l'hyposulfite un soufre analogue à celui du trithionate, qui se forme simultanément.

Le bichromate de potasse est décomposé par l'hyposulfite de soude avec formation d'un dépôt noir formé par l'oxyde intermédiaire de chrome, et à peu près exempt de soufre.

L'hyposulfite de soude traité par l'acide nitrique fumant s'attaque avec violence et fournit un soufre mou et élastique presque entièrement insoluble dans le sulfure de carbone, malgré le dégagement de chaleur qui accompagne sa formation.

En résumé, l'hyposulfite de soude tend à former du soufre amorphe et insoluble dans le sulfure de carbone ; cette formation est d'autant plus nette, que la précipitation du soufre est plus rapide.

Trithionate de potasse.

Cristaux préparés depuis plusieurs années (1) et ayant subi un commencement de décomposition. On les chauffe dans l'eau tiède pour redissoudre le sel de soude, et on isole ainsi le soufre formé, auquel vient peut-être s'ajouter une nouvelle proportion de soufre formé sous l'influence de la chaleur. Ce soufre, traité par le sulfure de carbone, se sépare en soufre soluble et cristallisable, et en soufre insoluble à peu près inaltérable par l'alcool bouillant. La présence du soufre insoluble est d'autant plus caractéristique, que l'on a employé la chaleur pour l'isoler ; cette circon-

(1) Ces cristaux m'ont été donnés obligeamment par M. Langlois, à qui la science doit la découverte des trithionates.

stance explique l'existence simultanée du soufre cristallisable.

Des cristaux de trithionate pur (préparés soit par l'action de l'acide sulfureux sur l'hyposulfite de potasse, soit par l'action du soufre sur le bisulfite de potasse) ont été redissous dans l'eau froide. Après huit jours ils n'avaient fourni aucun précipité. Ces mêmes cristaux, redissous dans l'eau chaude, fournissent en abondance du soufre jaune mou, en partie soluble, en partie insoluble dans le sulfure de carbone.

A une solution de trithionate de potasse on ajoute de l'acide chlorhydrique. Au bout de cinq jours, s'est formé lentement un léger dépôt blanchâtre de soufre en partie soluble, en partie insoluble dans le sulfure de carbone. Trois jours après, la liqueur a déposé une nouvelle quantité de soufre en partie soluble, en majeure partie insoluble. Cinq jours plus tard, un troisième dépôt est formé de soufre presque entièrement insoluble.

Dans une autre expérience, le soufre déposé au bout de sept jours était presque entièrement insoluble dans le sulfure de carbone.

Sur des cristaux de trithionate de potasse, on verse de l'acide sulfurique concentré. Après cinq jours, la liqueur répand une forte odeur d'acide sulfureux et renferme du soufre rougeâtre demi-liquide. Ce soufre, traité par le sulfure de carbone, se sépare en une petite quantité de soufre cristallisable et une grande quantité de soufre insoluble, rougeâtre, doué du maximum de stabilité.

A une solution de trithionate on ajoute un peu d'acide sulfurique, on obtient du soufre tout semblable au précédent.

Le trithionate de potasse traité à fond par l'acide nitrique fumant s'y est dissous sans aucun résidu.

On a maintenu à une douce chaleur du soufre appartenant aux diverses variétés avec du bisulfite de potasse en so-

lution saturée. Au bout de huit jours, le soufre du chlorure de soufre s'y est dissous presque entièrement. La liqueur traitée par l'acide chlorhydrique dépose du soufre jaune presque entièrement insoluble dans le sulfure de carbone, presque inaltérable par l'alcool bouillant. Le soufre insoluble de la fleur de soufre se comporte de même. Le soufre insoluble, extrait du soufre trempé, se dissout un peu plus difficilement, et se comporte de même pour le reste. Le soufre octaédrique pulvérulent ne s'est dissous qu'en proportion excessivement faible et il est reprécipité sous forme de soufre rouge insoluble. Les liqueurs obtenues en dissolvant les quatre variétés précédentes dans le bisulfite de potasse ont été concentrées avec soin jusqu'à cristallisation, et les sels obtenus ont été décomposés séparément par l'acide chlorhydrique. Les soufres ainsi séparés ont présenté les mêmes caractères que précédemment. Celui auquel a donné naissance le sel préparé avec le soufre octaédrique s'est présenté avec une teinte kermès très-prononcée. Enfin toute la série des expériences qui précèdent, exécutée simultanément, en substituant l'acide sulfurique à l'acide chlorhydrique, a donné les mêmes résultats, à ceci près que le soufre s'est précipité dans presque tous les cas avec une coloration rougeâtre plus ou moins prononcée.

En résumé, le soufre tend à se séparer du trithionate de potasse sous forme de soufre insoluble très-stable et souvent rougeâtre.

Tétrathionate de soude.

Ce sel a été obtenu en saturant exactement par l'iode une solution concentrée d'hyposulfite de soude. On a opéré par la liqueur ainsi préparée, laquelle renferme de l'iodure de sodium.

La dissolution, abandonnée pendant quelques jours, éprouve une décomposition spontanée : on y trouve des cris-

taux de sulfate de soude enveloppés d'une pellicule de soufre.

Ce soufre est jaune et en grande partie insoluble dans le sulfure de carbone : la portion qui s'y dissout d'abord, s'en sépare en partie à l'état insoluble, en partie sous forme cristalline.

A une solution récente de tétrathionate de soude, on ajoute de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique. On obtient aussi du soufre insoluble et un peu de soufre soluble rougeâtre, lequel devient peu à peu presque entièrement insoluble. Les dernières solutions déposent en même temps un peu de soufre d'apparence prismatique. Le soufre insoluble présente le maximum de stabilité.

A une solution récente de tétrathionate on ajoute son volume d'acide nitrique ordinaire, bientôt se dépose un gâteau rougeâtre formé de soufre et d'iode (provenant de l'iodure de sodium). Ce soufre est presque entièrement insoluble dans le sulfure de carbone. La petite portion soluble fournit successivement du soufre octaédrique, du soufre d'apparence prismatique et du soufre insoluble.

Cristaux de tétrathionate de baryte, préparés depuis plusieurs années et ayant subi une décomposition spontanée (1). Ce sel exhale une forte odeur de mercaptan. Le soufre qu'il renferme est en grande partie soluble dans le sulfure de carbone et cristallisable en octaèdres; une portion est insoluble dans ce dissolvant et demeure mêlée au sulfate de baryte; après épuisement par l'eau et par le sulfure de carbone, on peut la démontrer par sublimation. La présence de ce soufre insoluble est d'autant plus remarquable qu'il s'est formé lentement et malgré l'influence modificatrice de l'alcool.

On voit que le soufre isolé du tétrathionate de soude tend à prendre la forme insoluble.

---

(1) Donnés par M. Langlois.

Acide pentathionique.

On a opéré sur la liqueur obtenue en décomposant par l'eau le chlorure de soufre. Cette liqueur est limpide et présente l'odeur de l'acide sulfureux.

Elle se décompose spontanément en déposant peu à peu du soufre en partie soluble, en partie insoluble dans le sulfure de carbone.

A une autre portion, on a ajouté de l'acide sulfurique : on a obtenu du soufre rouge insoluble presque en totalité.

Le soufre de l'acide pentathionique est donc analogue à celui des trithionates et des tétrathionates.

D'après les faits qui précèdent, le soufre tend à se séparer de chacune de ses combinaisons sous une forme déterminée.

Isolé des combinaisons où il joue le rôle d'élément comburant ou électronégatif, c'est du soufre soluble et octaédrique.

Séparé des combinaisons où il joue le rôle d'élément combustible ou électropositif, il tend à se manifester comme soufre amorphe et insoluble, pourvu toutefois que l'on opère dans des conditions où ces variétés présentent de la stabilité. Ces conditions ont été définies plus haut; elles résultent à la fois et des faits exposés jusqu'ici et de ceux qui vont suivre.

3. *Soufre produit par la réaction réciproque de l'hydrogène sulfuré et des acides sulfureux et sulfurique.*

Ce soufre est semblable à celui de la décomposition des combinaisons thioniques et du chlorure de soufre. On sait d'ailleurs que les acides thioniques prennent naissance dans la réaction de l'acide sulfureux sur l'hydrogène sulfuré et dans la décomposition du chlorure de soufre.

Voici le détail des expériences :

On dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans l'acide sulfurique concentré, à l'abri du contact de l'air; peu à peu

il se forme un abondant dépôt de soufre mou, jaune ou jaune-rougeâtre, émulsionnable : en même temps la liqueur prend l'odeur de l'acide sulfureux. Ce soufre est presque entièrement insoluble dans le sulfure de carbone; une petite quantité se dissout et, après plusieurs évaporations et dissolutions successives, finit par donner quelques cristaux. La partie insoluble présente le maximum de stabilité.

Ces phénomènes sont les mêmes, que l'on opère avec l'acide sulfurique pur ou avec l'acide sulfurique nitreux.

L'acide sulfurique étendu n'est pas attaqué par l'hydrogène sulfuré (1).

L'hydrogène sulfuré, en solution aqueuse, ne détermine aucun dépôt dans les solutions d'hyposulfite de soude ou de trithionate de potasse; il ne modifie en rien la décomposition spontanée d'une solution de tétrathionate de soude.

Si l'on mélange les solutions aqueuses d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfureux, on sait qu'il se dépose très-rapidement une certaine quantité de soufre; ce soufre présente tous les caractères de celui des composés thioniques.

Si l'on fait agir une solution aqueuse d'acide sulfureux sur du sulfure de potassium ou de sodium, on obtient un mélange de soufre octaédrique et de soufre insoluble dont la quantité varie selon les proportions des deux corps; si la liqueur reste alcaline à la fin de l'expérience, le soufre est soluble en totalité ou sensiblement; si elle a cessé d'être alcaline et renferme seulement de l'hydrogène sulfuré libre, le soufre est un mélange de soufre octaédrique et de soufre insoluble; enfin si l'acide sulfureux prédomine, le soufre est en majeure partie insoluble. Ces faits s'expliquent aisément, tant par la réaction de l'acide sulfureux sur l'hydrogène sulfuré, que par l'action modificatrice exercée sur le soufre amorphe par l'hydrogène sulfuré et par les alcalis.

---

(1) Certains acides regardés comme purs fournissent un dépôt rouge kermès dans ces conditions; le dépôt me paraît dû à quelque trace d'arsenic ou de sélénium.

L'action des acides sur un mélange de sulfure et d'hyposulfite donne lieu à des remarques analogues. Si on décompose ce mélange dans les conditions les plus favorables à la formation du polysulfure d'hydrogène, du soufre mou, correspondant au soufre insoluble, prend naissance en même temps; il se dissout dans le polysulfure d'hydrogène et s'y accumule. Comme le polysulfure n'exerce presque aucune action modificatrice sur le soufre insoluble, d'après des expériences directes, on retrouve ce soufre dans les produits de la décomposition spontanée du polysulfure (1). Dans la décomposition par les acides d'un mélange de sulfure et d'hyposulfite, il importe d'observer que l'hyposulfite de soude n'est attaqué que lentement et incomplétement par les acides faibles, tandis que le sulfure l'est immédiatement. Aussi ces acides donnent-ils lieu d'abord à la destruction complète du sulfure, avant que l'hyposulfite éprouve de décomposition sensible; le phénomène présente donc plusieurs phases faciles à prévoir d'après les faits précédents. On peut même détruire entièrement le sulfure sans attaquer l'hyposulfite, du moins en apparence; c'est ce qui arrive, par exemple, si l'on fait passer un courant d'acide carbonique dans un mélange de sulfure de sodium et d'hyposulfite de soude: tout le sulfure disparaît, et l'hydrogène sulfuré se dégage sans que la liqueur perde sa limpidité.

Voici quelques autres expériences dont les résultats rentrent dans les précédentes. Le polysulfure d'hydrogène, traité par l'acide sulfurique monohydraté, se décompose à peine; cependant il se forme un peu de soufre mou rougeâtre et insoluble, et le polysulfure demeuré liquide fournit par sa décomposition spontanée, outre le soufre octaédrique, une quantité notable de soufre insoluble qu'il avait sans doute dissous à l'état mou.

(1) Il serait d'ailleurs possible que le polysulfure s'oxydât sous l'influence de l'air dans certaines conditions et produisît de l'acide sulfureux, lequel réagirait sur le polysulfure lui-même pour former du soufre insoluble. Toutefois je n'ai jamais remarqué ce phénomène.

Le polysulfure d'hydrogène, traité par l'acide sulfurique fumant, forme du soufre jaune en partie soluble et cristallisable, en partie insoluble.

Le polysulfure d'ammonium cristallisé est très-peu attaqué par l'acide sulfurique concentré, cependant il forme un peu de polysulfure d'hydrogène : cette réaction rentre dès lors dans la précédente.

Si l'on dirige un courant d'hydrogène phosphoré dans l'acide sulfurique concentré, on obtient du soufre amorphe tout semblable à celui qui résulte de l'action de l'hydrogène sulfuré sur le même acide. Son origine est en effet la même, car il est facile de constater durant l'expérience la formation de l'hydrogène sulfuré et celle de l'acide sulfureux.

Ainsi, comme je l'ai dit en commençant, le soufre formé dans la décomposition réciproque de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux ou sulfurique est semblable à celui des composés thioniques et à celui du chlorure de soufre, circonstance facile à expliquer par l'identité ou l'analogie des produits de ces diverses réactions. En effet l'action de l'eau sur le chlorure de soufre, celle de l'hydrogène sulfuré sur l'acide sulfureux, produisent également de l'acide pentathionique dont la décomposition spontanée donne successivement naissance aux acides tétrathionique et trithionique. D'autre part, les hyposulfites décomposés par un acide forment dès l'abord de l'acide sulfureux, dont la réaction peut s'exercer vis-à-vis du reste de l'hyposulfite non décomposé; or l'acide sulfureux réagissant sur un hyposulfite produit un trithionate. On voit donc que toutes ces réactions tendent à former les mêmes produits, et que le soufre qui prend naissance dans la décomposition de l'une quelconque des substances qui précèdent se forme toujours sous des influences très-analogues. On comprend également que le soufre formé dans ces conditions puisse être regardé comme ayant pris naissance par suite d'une oxydation incomplète; à ce point de vue, sa nature sera conforme aux résultats qui vont suivre.

4. *Soufre produit dans des conditions oxydantes.*

Si l'on soumet un composé sulfuré à une oxydation incomplète, mais rapide, on obtient du soufre amorphe et insoluble.

Voici les faits.

Combustion de l'hydrogène sulfuré. — Un tube effilé amène un courant rapide d'hydrogène sulfuré dans un tube beaucoup plus large, ouvert aux deux extrémités et légèrement incliné. Ces dispositions ont pour but d'opérer sur un gaz mêlé d'air, afin de rendre la combustion continue. On enflamme le gaz à l'extrémité du tube large, et on dispose une cloche de verre mince de façon que la flamme lèche le verre sur la plus grande surface possible; on imprime à cette cloche un mouvement lent de rotation pour renouveler les surfaces. On obtient ainsi un dépôt de soufre assez abondant et en grande partie insoluble dans le sulfure de carbone.

Combustion du sulfure de carbone. — On place dans une grande capsule quelques grammes de sulfure de carbone, on les allume, puis on étouffe la flamme en couvrant le tout avec une assiette. On obtient ainsi une grande quantité de soufre amorphe, mou et élastique, presque entièrement insoluble dans le sulfure de carbone.

Dans les deux expériences qui précèdent, le phénomène chimique se complique de l'action calorifique.

On peut précipiter rapidement et par voie humide le soufre de l'hydrogène sulfuré sous diverses influences oxydantes, telles que l'acide nitrique fumant ou ordinaire, le persulfate de fer, un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique; le soufre ainsi formé est du soufre mou, élastique, presque entièrement insoluble dans le sulfure de carbone; encore la partie dissoute d'abord, dépose-t-elle du soufre insoluble durant l'évaporation. L'acide nitrique étendu de 10 parties d'eau n'exerce pas d'action bien sensible. La décomposition spontanée des solutions aqueuses d'hydrogène

sulfuré exposées au contact de l'air produit également du soufre sous l'influence d'une combustion incomplète; mais il se forme avec une extrême lenteur et au contact d'un excès d'hydrogène sulfuré. Or j'ai montré que l'hydrogène sulfuré transforme en quelques jours par action de contact le soufre amorphe en soufre octaédrique. Dès lors le soufre déposé dans ces conditions doit être du soufre soluble et octaédrique, ce que l'expérience vérifie.

L'oxydation du polysulfure d'hydrogène fournit des résultats analogues aux précédents; seulement le phénomène est plus complexe. Au moment des réactions et indépendamment de leur nature propre, le polysulfure d'hydrogène se sépare plus ou moins complétement en soufre octaédrique et en hydrogène sulfuré; or le soufre octaédrique une fois formé n'est plus modifié par contact, comme il a été dit plus haut. Dès lors on devra produire un mélange de soufre amorphe et d'une grande quantité de soufre octaédrique. Tel est en effet le résultat que l'on obtient en décomposant le polysulfure d'hydrogène par l'acide nitrique ordinaire ou fumant et par l'eau régale. L'action de l'acide nitrique sur le polysulfure d'ammonium est analogue. Enfin le brome, le chlore agissent de même, mais les résultats se compliquent de la formation du chlorure et du bromure de soufre.

L'oxydation incomplète des sulfures métalliques par l'acide nitrique fumant produit du soufre amorphe et insoluble. Ainsi le sulfure de cuivre décomposé à une douce chaleur par l'acide nitrique fumant fournit un soufre jaune, mou, presque entièrement insoluble, doué du maximum de stabilité. Ce résultat est d'autant plus net, qu'il est contrarié par l'influence modificatrice de la chaleur.

Le réalgar pulvérisé, traité de même par l'acide nitrique fumant, fournit des résultats tout pareils. Ces deux attaques exigent plusieurs heures.

L'action de l'acide nitrique sur les composés thioniques a été signalée plus haut; elle produit également du soufre

amorphe et insoluble; mais ici l'état du soufre est lié à la nature de la combinaison. En résumé, sous l'influence d'une oxydation incomplète, mais rapide, du soufre amorphe et insoluble prend naissance.

Cette formation du soufre électropositif ou combustible dans des conditions oxydantes est digne de remarque; elle prouve que le soufre prend en naissant l'état qu'il possédera dans la combinaison oxygénée qu'il tend à former. Ce fait est tout à fait conforme aux diverses actions de contact signalées plus haut à l'occasion des états du soufre : en effet, sous l'influence du chlorure de soufre, du bromure de soufre, de l'iode, de l'acide nitrique, tous corps opérant par contact, les diverses variétés de soufre amorphe sont toutes ramenées à la plus stable, c'est-à-dire à celle qui paraît exister soit dans le chlorure et le bromure de soufre préexistants, soit dans l'acide sulfurique qui tend à se former par l'action oxydante de l'acide nitrique. L'action moins prononcée qu'exerce l'acide sulfureux s'explique de la même manière. Au contraire, sous l'influence des alcalis, des sulfures alcalins, de l'hydrogène sulfuré, substances dont les unes renferment du soufre comburant et dont les autres tendent à lui faire jouer ce rôle, les diverses variétés de soufre amorphe sont ramenées par action de contact à l'état de soufre octaédrique ou soufre comburant électropositif.

Les actions opposées de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux s'expliquent par le rôle du soufre dans ces combinaisons; elles semblent d'ailleurs se rattacher à quelque phénomène d'affinité prédisposante : car l'hydrogène sulfuré peut s'unir, par voie indirecte, à une nouvelle proportion de soufre, et former le polysulfure d'hydrogène dans lequel le soufre joue le rôle d'élément comburant. L'acide sulfureux peut également s'unir, par voie indirecte, à une nouvelle proportion de soufre et former les acides hyposulfureux, pentathionique, etc., dans lesquels le soufre joue le rôle d'élément combustible.

On remarquera la relation que tous ces faits établissent entre les actions de contact, les affinités prédisposantes et les états électriques des corps. On sait que l'oxygène électrisé, ou ozone, peut être préparé sous l'influence du phosphore et de diverses substances très-oxydables, et donner lieu à une remarque toute pareille. Dans tous les exemples que je viens de rappeler, il semble que le corps modificateur et le corps modifié prennent des états électriques opposés, en vertu du phénomène chimique qui tend à se produire : d'où résulteraient les transformations par contact du soufre et celles de l'oxygène.

L'interprétation de ces phénomènes est encore corroborée par diverses observations relatives à la facilité inégale avec laquelle les diverses variétés du soufre s'unissent aux métaux et aux autres substances; je rappellerai particulièrement l'observation suivante : le soufre électropositif ou amorphe se dissout facilement et rapidement dans le bisulfite de potasse, tandis que le soufre octaédrique ou électronégatif ne s'y dissout qu'avec une extrême lenteur et en proportion très-faible. Or le composé qui tend à se former est du trithionate de potasse, lequel correspond au soufre électropositif.

Tous ces faits convergent vers une même conclusion générale, à savoir que les états du soufre libre sont liés au rôle qu'il joue dans ses combinaisons. Tous ces états, je le répète, peuvent être ramenés à deux variétés fondamentales correspondant au double rôle du soufre : si le soufre remplit le rôle d'élément électropositif ou comburant analogue au chlore, à l'oxygène, il se manifeste sous forme de soufre cristallisé, octaédrique, soluble dans le sulfure de carbone. Au contraire, s'il joue le rôle d'élément électropositif ou combustible analogue à l'hydrogène et aux métaux, il se manifeste sous forme de soufre amorphe, insoluble dans les dissolvants proprement dits.

Ces observations fournissent donc un nouvel exemple

des relations qui existent entre les phénomènes chimiques et les phénomènes électriques; elles établissent l'existence des états permanents multiples que peut prendre un corps simple sous l'influence des forces électriques agissant au moment même où le corps simple est mis en liberté. La formation de l'ozone (oxygène électronégatif?), presque tous les faits attribués à l'*état naissant*, et surtout aux affinités prédisposantes, plusieurs des phénomènes produits par action de contact, sont dus sans doute à une cause analogue. Quoi qu'il en soit, le soufre fournit un type plus complet et mieux caractérisé de ce genre de phénomènes.

L'analogie qui existe entre les états permanents du soufre développés par l'action de la chaleur et ceux qu'il prend sous l'influence de l'électricité n'est pas moins remarquable; par là s'établit entre ces deux ordres de phénomènes un lien nouveau d'autant plus important, qu'il se retrouve dans l'étude d'une autre substance simple, le sélénium, et peut-être même dans celle du phosphore, comme je vais essayer de le montrer.

IV. — *États du sélénium et du phosphore.*

Les caractères qui rapprochent le soufre du sélénium sont bien connus; ces deux corps simples forment des composés très-analogues et souvent isomorphes; on sait que ces ressemblances se retrouvent même dans les modifications que le sélénium éprouve sous l'influence de la chaleur et dans l'existence de plusieurs variétés de sélénium tantôt cristallisables, tantôt amorphes (1), tantôt solubles,

---

(1) BERZELIUS, *Traité de Chimie*, traduction française, tome II, page 190 (1846). — Densités des diverses variétés de sélénium, SCHAFFGOTSCH, *Jahr. von Liebig für* 1847, page 378 et für 1853, page 329. — Tranformation du sélénium vitreux en sélénium cristallin, HITTORF, *Jahr. von Liebig für* 1851, page 318; REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, 287 (1856). — Forme cristalline et états divers du sélénium, MITSCHERLICH, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 301.

tantôt insolubles dans le sulfure de carbone. On sait également que le sélénium dégagé de ses combinaisons ne présente pas toujours les mêmes propriétés; le sélénium obtenu des séléniures alcalins, par exemple, est cristallisable, tandis que le sélénium réduit de l'acide sélénieux est amorphe et vitreux. Sans entrer dans le détail de ces diverses variétés dont le nombre, la stabilité relative ou absolue, la correspondance avec les états du soufre, et les transformations spontanées ou par contact, sont encore peu connues et d'une étude fort difficile, je me suis borné à décomposer par la pile l'acide sélénhydrique et l'acide sélénieux, de façon à obtenir le sélénium tour à tour au pôle positif et au pôle négatif. Or le sélénium dégagé au pôle positif durant l'électrolyse de l'acide sélénhydrique est soluble dans le sulfure de carbone en totalité ou sensiblement. Au contraire le sélénium dégagé au pôle négatif durant l'électrolyse de l'acide sélénieux est en grande partie insoluble dans le sulfure de carbone, et la portion dissoute tout d'abord y devient presque entièrement insoluble par le seul fait de l'évaporation, à peu près comme le soufre des hyposulfites. Ces faits sont semblables à ceux qui ont été observés durant l'électrolyse des acides du soufre; ils conduisent de même à admettre l'existence de deux variétés de sélénium, l'une électronégative, l'autre électropositive.

Les états divers que le phosphore prend sous l'influence de la chaleur, savoir le phosphore rouge, amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone (1), et le phosphore blanc,

---

D'après ce dernier savant, il existe trois variétés de sélénium : une variété cristallisable soluble dans le sulfure de carbone; une variété cristalline, insoluble (qui paraît la plus stable de toutes), et une variété amorphe soluble. Cette dernière variété me semble répondre au soufre mou trempé, et renfermer de même un mélange de plusieurs autres. L'insolubilité de l'une des variétés cristallines dans le sulfure de carbone, la solubilité excessivement faible des autres, rendent ces études extrêmement difficiles.

(1) Berzelius, *Traité de Chimie*, tome I, page 184, traduction française (1845). — Schroetter, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV,

cristallisable, soluble dans le sulfure de carbone, sont également analogues aux états que le soufre prend sous cette même influence. Malheureusement, en raison de circonstances accessoires, on ne peut guère dégager par électrolyse le phosphore des combinaisons où il joue un rôle antagoniste. Mais on doit remarquer que le phosphore rouge peut être formé sous l'influence de l'iode (1), du brome et du chlore, et qu'il prend également naissance soit dans la combustion incomplète du phosphore ou de l'hydrogène phosphoré, soit dans la réaction de l'hydrogène phosphoré sur le perchlorure de phosphore. Or ces conditions sont toutes pareilles à celles dans lesquelles prend naissance le soufre amorphe électropositif. Enfin la chaleur de combustion du phosphore rouge et celle du soufre insoluble sont respectivement moindres que celles du phosphore blanc et du soufre octaédrique (2).

Par tous ces caractères, on est conduit à assimiler ces deux substances, et à regarder avec quelque probabilité le phosphore rouge, amorphe, insoluble, comme l'analogue du soufre électropositif, amorphe et insoluble, et le phosphore blanc, soluble, cristallisable, comme l'analogue du soufre électronégatif, soluble et cristallisable.

Cette opposition semble ne point s'accorder avec la combustibilité si grande du phosphore blanc; mais ceci peut tenir à une question d'état physique, de cohésion, comme on disait autrefois. D'ailleurs, le brome attaque le phos-

---

page 406 (1848); *Comptes rendus,* tome XXXI, 139; *Jahr. von Liebig für* 1848, page 336. Berzelius a découvert l'existence de deux séries isomériques de sulfures de phosphore, correspondant aux deux états du phosphore. Il serait possible que dans ces sulfures le phosphore et le soufre fussent tous deux modifiés. *Traité de Chimie,* tome I, pages 816, 823, traduction française, 1845.

(1) Corenwinder, *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XXX, p. 248 (1850). — Brodie, *Jahr. von Liebig für* 1852, page 329, a établi cette formation par des expériences très-remarquables.

(2) Favre, *Journal de Pharmacie*, 3e série, tome XXIV, pages 319, 343, [illegible] 853).

phore rouge aussi violemment que le phosphore ordinaire, et ce corps est oxydé plus rapidement par l'acide nitrique et par une solution aqueuse de chlore (1).

Jusqu'à quel point ces analogies entre les états du soufre, du sélénium, du phosphore et même de l'oxygène, s'étendent-elles aux états divers que l'on a signalés dans l'étude de la plupart des métalloïdes, et notamment dans celle du carbone, du bore et du silicium? C'est un point que je ne saurais discuter sans entrer dans des hypothèses prématurées. Je ferai seulement remarquer que le carbone cristallisé devient amorphe sous l'influence du feu électrique, et que le carbone qui se sépare du carbure de fer est cristallisé, phénomènes analogues, jusqu'à un certain point, à ceux que présente le soufre.

Ces questions sont d'autant plus délicates, que la plupart des corps simples ne sauraient, comme le soufre, être dégagés de leurs combinaisons sous l'influence d'actions faibles et susceptibles d'être régularisées; ils ne sauraient prendre aisément des états divers doués de caractères tranchés et faciles à constater. Tous d'ailleurs ne jouent pas tour à tour deux rôles antagonistes aussi bien définis; tous ne paraissent pas aptes à se manifester à l'état libre sous plusieurs états d'équilibre permanents.

Or telles sont les circonstances qui donnent à l'examen du soufre un intérêt tout particulier : le soufre, le sélénium, l'oxygène et le phosphore libre se présentent sous plusieurs états doués de propriétés physiques et chimiques différentes, et je crois avoir établi que ces états, dans le cas du soufre particulièrement, peuvent être rattachés aux fonctions chimiques diverses que ce corps simple remplit dans ses combinaisons.

---

(1) SCHROETTER, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIV, page 419.

SUR LA FORMATION DU SOUFRE INSOLUBLE SOUS L'INFLUENCE DE LA CHALEUR;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT.

Les phénomènes singuliers que présente le soufre soumis à l'action de la chaleur, l'accroissement graduel de sa viscosité et de sa coloration à mesure que la température s'élève, enfin sa transformation en soufre mou et en soufre insoluble sous l'influence d'un refroidissement brusque, ont été l'objet des expériences d'un grand nombre de savants. M. Dumas (1) a montré que l'épaississement, la coloration du soufre fondu et la formation du soufre mou constituent des phénomènes corrélatifs, tant au point de vue de leur intensité, qu'à celui des températures nécessaires pour les produire, M. Despretz (2) a établi que l'augmentation de viscosité du soufre est liée au décroissement anormal de son coefficient de dilatation. D'après les recherches de Frankenheim (3), un thermomètre plongé dans du soufre graduellement chauffé ou refroidi, demeurerait stationnaire au voisinage de la température d'épaississement du soufre. Depuis, M. Regnault (4) a étudié le dégagement de chaleur qui se produit dans le soufre mou porté à 98 degrés. Enfin M. Ch. Deville (5) a découvert l'existence du soufre insoluble dans le soufre brusquement refroidi; il a examiné de nouveau l'influence de la température sur l'épaississement du soufre et sur la formation du soufre mou, ainsi que la

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XXXVI, page 83 (1827). Cf. BAUMÉ, *Chymie expérimentale*, tome I, page 239 (1773).

(2) *Comptes rendus*, tome VII, page 589 (1838).

(3) Rapport annuel présenté le . . 1840, par Berzelius, traduction française, page 5. MARX cité dans Gmelin, *Handb. der Chem.*, t. I, p. 603 (1843).

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome I, page 205 (1841). DAGUIN, *Comptes rendus*, tome XX, page 1665. (1845).

(5) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVII, page 94.

marche du réchauffement et du refroidissement du soufre fondu.

Sans revenir sur ces diverses observations, je me suis proposé d'étudier quelle influence exerce la température sur la formation du soufre insoluble; jusqu'à quel point les phénomènes que présente le soufre chauffé sont liés à la production de cet état particulier du soufre; enfin s'il est possible de la rapprocher de celle du soufre insoluble formé par voie humide. Cette recherche m'a semblé d'autant plus utile, que le soufre insoluble se distingue du soufre mou par sa permanence à la température ordinaire et par des relations toutes différentes avec le soufre octaédrique au point de vue des quantités de chaleur qu'il peut dégager (1).

Les expériences qui vont suivre ont été exécutées avec du soufre octaédrique deux fois cristallisé dans le sulfure de carbone; j'ai opéré presque constamment (y compris la trempe) dans une atmosphère d'acide carbonique, afin de prévenir toute complication chimique due à l'oxydation du soufre. Le poids du soufre s'élevait à 2 grammes environ dans chaque expérience, il était enfermé dans un tube de verre très-mince, séparé du bain par un second tube semblable dans lequel il entrait à frottement doux; le tout était chauffé dans un bain d'huile. On maintenait la température constante pendant une demi-heure, puis on enlevait brusquement le tube qui contenait le soufre et on le brisait aussitôt dans un vase de porcelaine rempli d'eau. Les conditions des expériences ont été rendues aussi comparables que possible.

Le soufre fondu à 130 ou à 140 degrés, puis brusquement refroidi, demeure jaune, dur, entièrement soluble et cristallisable dans le sulfure de carbone.

---

(1) D'après les expériences de M. Favre, la chaleur de combustion du soufre amorphe est moindre que celle du soufre octaédrique. *Journal de Pharmacie*, 3e série, tome XXIV, page 344 (1853).

... puis refroidi brusqu...

... temps : il est peu c...

... une grande quantité d...

... sulfure arsenique évaporée

... quelques traces de

... lentement

... demeure

... le soufre ins...

... elle obtenu

... est beaucou...

... à 230, à 2...

... demeure mou p...

... insoluble en p...

... carbonique év...

... dans le sul...

... dec...

On a déterminé la proportion du soufre insoluble formé à ces diverses températures dans des conditions de masse et de refroidissement aussi semblables que possible. On a obtenu à

170°	25	centièmes de soufre insoluble et	75	de soufre soluble.
185°	29	»	71	»
205°	29	»	71	»
230°	30	»	70	»

On voit que cette proportion est la même, dans les limites très-étendues des différences que comportent de telles déterminations.

Je n'ai pas cru devoir pousser plus loin ces observations : en effet, le soufre fondu à 300 et à 360 degrés, dans les expériences de MM. Ch. Deville, Schrötter (1) et Magnus, fournit une grande quantité de soufre insoluble, ce qui établit la continuité de sa formation jusqu'à ces températures élevées.

Des expériences précédentes, il paraît résulter que la formation du soufre insoluble commence vers 155 degrés ; mais alors elle est extrêmement faible. Vers 170 degrés, cette formation est au contraire considérable et demeure telle aux températures plus élevées. C'est donc surtout vers 170 degrés, que le soufre prend cet état particulier qui correspond au soufre insoluble.

Or c'est précisément vers la même température que le soufre fondu acquiert une viscosité et une coloration (2)

---

(1) *Jahresb. von Liebig für* 1848, page 366.

(2) Les colorations permanentes que possède le soufre solidifié paraissent dues à des traces de matières étrangères d'après les observations de Mitscherlich. Quant à la teinte rougeâtre de plus en plus foncée que le soufre acquiert à mesure qu'on le chauffe, elle ne dépend pas nécessairement d'un changement spécial à cette substance. Un très-grand nombre de corps rouges, jaunes et même blancs présentent de même une coloration de plus en plus foncée sous l'influence de l'échauffement : je rappellerai seulement à cet

notables d'après les expériences de Bellani (1), de M. Dumas, de Fuchs (2) et de M. Ch. Deville. C'est encore vers la même température que commence la formation du soufre mou, d'après les trois derniers observateurs.

Vers cette température se trouve également le coefficient minimum de dilatation du soufre liquide, selon les expériences de M. Despretz; car, d'après ce savant, le coefficient de dilatation du soufre entre

110 et 130°	est égal à	0,000622
130 et 150°	»	0,000540
150 et 200°	»	0,000352
200 et 250°	»	0,000381

On voit qu'entre 150 et 200 degrés, ce coefficient éprouve une diminution considérable et passe par un minimum très-remarquable.

Enfin les expériences de M. Ch. Deville sur la vitesse du réchauffement et sur la vitesse du refroidissement du soufre fondu, indiquent également vers cette température un point singulier. En effet, dans les observations de ce savant, la vitesse du réchauffement, rapidement croissante jusque vers 160 degrés, demeure stationnaire de 180 à 230 degrés, pour se ralentir ensuite, comme si durant cet intervalle « le soufre en fusion laissait dégager une certaine quantité de chaleur latente. » Au contraire, la vitesse du refroidissement, plus lente vers 200 et vers 150 degrés, est

égard l'oxyde de plomb et l'oxyde de zinc. Réciproquement, si l'on refroidit à — 78 degrés un grand nombre de corps jaunes ou rouges, leur teinte pâlit de plus en plus, et ils deviennent presque incolores; j'ai observé ce phénomène sur le polysulfure d'ammonium, sur la naphtaline nitrée et sur diverses autres substances. Schönbein a fait la même remarque relativement au soufre refroidi à — 50 degrés (*Jahresb. von J. Liebig für* 1852, p. 338). Ces accroissements et ces diminutions de coloration sous l'influence de la chaleur semblent donc dues à des causes purement physiques, d'une nature très-générale.

(1) *Bulletin de Pharmacie*, tome V, page 505 (1813).

(2) GMELIN, *Handbuch der Chemie*, tome I, page 99 (1843).

rapidement croissante au voisinage de 170 degrés, comme s'il y avait en ce moment absorption de chaleur latente.

Cet accord de tant d'expériences faites à des points de vue divers et à des époques éloignées, est très-digne de remarque. Il montre que la viscosité croissante du soufre, la marche de sa dilatation, celle de son réchauffement et de son refroidissement, enfin la formation du soufre mou et celle du soufre insoluble, sont des phénomènes corrélatifs; ils se produisent simultanément et au voisinage des mêmes limites de température.

On est dès lors conduit à penser que les états permanents que présente le soufre à la température ordinaire ne sont pas accidentels, et dus à des causes purement physiques, je veux dire au refroidissement brusque et à une conservation anormale de chaleur latente. Cette hypothèse, assez vraisemblable tant que l'on a connu seulement le soufre mou, lui demeure applicable; mais elle ne saurait expliquer ni la formation du soufre insoluble, ni les circonstances relatives au rôle de ce soufre dans les combinaisons. Quand cette substance se produit sous l'influence de la chaleur, son origine paraît liée à l'état même que prend le soufre au voisinage de 170 degrés et au-dessus. Vers cette température, le soufre change de nature : jusque-là il possédait l'état moléculaire correspondant au soufre cristallisable, jouant le rôle d'élément comburant; mais sous l'influence de la chaleur, les conditions de sa stabilité se modifient et il tend à se manifester avec certaines des qualités qui correspondent au soufre insoluble, jouant le rôle d'élément combustible. Réciproquement, le soufre refroidi lentement au-dessous de 170 degrés repasse à l'état de soufre fluide, correspondant au soufre cristallisable, mais sans y revenir instantanément. Aussi, s'il est refroidi brusquement, il traverse la période de liquidité, devenue trop courte, sans changer entièrement de nature, et une portion du soufre

solidifié conserve un état moléculaire plus ou moins analogue à celui que la matière possédait vers 170 degrés. C'est le soufre amorphe et insoluble, dont l'existence est précédée par celle du soufre mou correspondant.

Ces considérations représentent assez fidèlement l'ensemble des phénomènes que le soufre présente sous l'influence de la chaleur; elles conduisent à les attribuer à une transformation chimique proprement dite.

Pour établir cette opinion sur une base plus solide, il faudrait prouver que la totalité du soufre se trouve en effet, à 170 degrés et au-dessus, dans un état correspondant au soufre insoluble. Or, dans les conditions ordinaires, le soufre refroidi brusquement renferme tout au plus 30 à 40 centièmes de soufre insoluble. Un résultat aussi partiel a été expliqué plus haut par cette considération, que le soufre repasse nécessairement par la période de liquidité inférieure à 170 degrés, durant laquelle il tend à reprendre l'état correspondant au soufre cristallisé. Mais on peut prévenir beaucoup plus complétement cette transformation en étudiant de très-près les conditions dans lesquelles elle s'opère. En effet, la proportion du soufre insoluble varie extrêmement, dans une même opération, suivant la durée du refroidissement, laquelle dépend du rapport entre la masse du soufre et sa surface, de son état de combustion au moment où on le coule, de la conductibilité calorifique du liquide dans lequel on le verse, de la température à laquelle ce liquide peut entrer en ébullition, etc., etc.

Ainsi, par exemple, le soufre réduit en filaments très-minces ou en granules très-petits au moment où on le coule dans l'eau, est beaucoup plus riche en soufre insoluble que le soufre coulé sans précautions spéciales; il peut renfermer jusqu'à 61 centièmes de soufre insoluble. Dans une autre expérience, le soufre en filaments renfermait 58 centièmes de soufre insoluble, tandis que le soufre en

masses plus volumineuses contenait seulement 20 centièmes de soufre insoluble.

Si on verse le soufre fondu dans l'éther, le refroidissement est rendu très-rapide par la vaporisation de ce liquide et par le peu d'élévation de son point d'ébullition; de plus les vapeurs d'éther brusquement formées réduisent le soufre en pellicules très-minces. Dans ces conditions, on obtient jusqu'à 71 centièmes de soufre insoluble.

On peut aller beaucoup plus loin encore en s'appuyant sur des considérations très-délicates empruntées à la stabilité du soufre insoluble formé par la chaleur, et aux relations qui existent entre cette substance et les corps propres à le modifier au contact par affinité prédisposante, ou plus généralement en vertu de leurs propriétés électronégatives.

Dans la transformation du soufre fondu en soufre insoluble, s'observent deux phases successives : d'abord le soufre brusquement refroidi demeure mou, transparent, élastique; à ce moment, s'il a été réduit en filaments ou en granules très-minces, il est presque entièrement insoluble dans le sulfure de carbone. Mais peu à peu, surtout au contact d'un dissolvant, le soufre blanchit, cristallise et devient en grande partie soluble dans le sulfure de carbone.

Dans une expérience, le soufre encore mou, examiné immédiatement, renfermait 85 centièmes de soufre insoluble; le lendemain, 38 centièmes étaient devenus solubles. Deux jours plus tard, 8 centièmes encore se sont dissous, et il est resté seulement 39 centièmes définitivement insolubles.

La permanence relative de ce premier état du soufre mou, indépendamment de la solidité complète que l'on peut lui communiquer, est attestée par l'expérience suivante de M. Brodie (*Ann. der Chemie und Pharm.*, tome XCII, page 237, 1854). Le soufre fondu et brusquement refroidi dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, de-

vient solide, dur et transparent; mais en revenant à la température ordinaire, il reprend sa mollesse et son élasticité accoutumées, tout comme s'il avait pris l'état mou du premier coup et sans passer par l'état solide sous l'influence d'une température plus basse.

J'ai pensé qu'il serait possible de s'opposer à la seconde période de la transformation du soufre mou en soufre cristallisable et d'obtenir à l'état solide presque tout le soufre insoluble primitivement formé; il suffit en effet d'augmenter sa stabilité par le contact de certains corps électronégatifs. Voici comment :

Le soufre insoluble, préparé par le refroidissement brusque du soufre fondu, constitue la moins stable de toutes les variétés. L'alcool bouillant la dissout conformément à l'observation de M. Ch. Deville (*Annales de Chimie et de Phys.*, 3e série, t. XLVII, p. 103). Il suffit même, comme je l'ai signalé plus haut, de la faire bouillir pendant quelques minutes avec une petite quantité d'alcool absolu pour transformer, par action de contact, la portion non dissoute en soufre soluble dans le sulfure de carbone, et cristallisable. Cette propriété ne change pas, même après dix trempes opérées coup sur coup. Par cette action de l'alcool et par diverses autres, le soufre obtenu par la chaleur se distingue de l'état le plus stable que puisse prendre le soufre combustible, celui du soufre extrait du chlorure et du bromure de soufre. Mais toutes les variétés de soufre insoluble peuvent être ramenées à cet état limite au contact de certains corps électronégatifs. On peut même, sans atteindre ce terme extrême, augmenter la stabilité du soufre insoluble obtenu par la chaleur et lui communiquer des propriétés analogues à celles du soufre insoluble extrait de la fleur de soufre, variété moins stable que celle du chlorure, mais cependant susceptible de résister à l'action de l'alcool. Il suffit de maintenir le soufre insoluble obtenu par la chaleur, en contact pendant plusieurs jours avec les acides minéraux puissants. L'acide

sulfurique et l'acide chlorhydrique exercent dans ce sens une action réelle, quoique très-incomplète; mais l'acide sulfureux et l'acide nitrique fumant jouissent à un haut degré de cette propriété et provoquent par contact la transformation d'une proportion considérable du soufre insoluble obtenu par la chaleur dans la variété correspondante à la fleur de soufre. Cette propriété de l'acide sulfureux me paraît d'ailleurs expliquer la stabilité du soufre insoluble de la fleur de soufre, laquelle s'est refroidie dans une atmosphère d'acide sulfureux. Elle explique encore le phénomène suivant : Si l'on coule dans l'eau le soufre enflammé et réduit en filaments très-minces, le soufre insoluble ainsi formé renferme la même variété en proportion considérable et produite sous les mêmes influences.

C'est en m'appuyant sur ces propriétés que j'ai pu arriver à obtenir le maximum de soufre insoluble. Le soufre coulé dans l'eau en granules très-fins, puis conservé sous une couche d'acide nitrique fumant ou d'acide sulfureux, a fourni jusqu'à 75 centièmes (acide nitrique) et même jusqu'à 86 centièmes (acide sulfureux) de soufre définitivement insoluble. On peut encore augmenter, mais à un moindre degré, la proportion du soufre insoluble en incorporant une petite quantité d'un corps électronégatif, d'iode par exemple, dans le soufre lui-même avant de le refroidir brusquement. Malgré diverses complications secondaires dues à la combinaison qui se forme en même temps, j'ai pu obtenir ainsi un soufre renfermant jusqu'à 67 centièmes de soufre insoluble, et cela dans des conditions où le soufre traité isolément a fourni seulement 29 centièmes de soufre insoluble. L'iode détermine d'ailleurs la formation d'une proportion notable (13 centièmes dans une expérience) de soufre insoluble dès la température de 155 degrés.

Les faits qui précèdent confirment la relation que je cherche à établir entre la formation du soufre insoluble par

voie humide et la formation d'un soufre insoluble analogue, produit sous l'influence de la chaleur.

En résumé, les phénomènes que présente le soufre sous l'influence de la chaleur, paraissent dus au passage de ce corps simple d'un état correspondant au soufre cristallisable, à un état correspondant au soufre amorphe et insoluble. Ce passage s'opérerait au voisinage de la température de 170 degrés. Le soufre refroidi lentement au-dessous de cette température reprend l'état moléculaire correspondant au soufre cristallisable, jouant le rôle d'élément comburant (électronégatif); mais si le refroidissement est très-brusque, le soufre, devenu solide et cohérent, semble conserver un état moléculaire correspondant à la température de 170 degrés, et analogue à celui du soufre insoluble jouant le rôle d'élément combustible (électropositif). On peut assurer sa conservation définitive dans ce nouvel état, si on le maintient, tandis qu'il durcit, au contact de certains corps électronégatifs propres à le rendre plus stable, tels que l'acide nitrique et l'acide sulfureux.

NOTE

Sur la différence entre les températures auxquelles s'enflamment l'éther et le sulfure de carbone;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT.

Toutes les personnes qui ont eu l'occasion de manier l'éther et le sulfure de carbone, savent avec quelle facilité ces deux substances prennent feu au voisinage d'un corps en ignition. Malgré cette analogie apparente, il existe une grande différence entre les températures auxquelles ces deux corps sont susceptibles de s'enflammer. L'expérience suivante montre cette différence sous une forme assez piquante :

Dans une soucoupe on verse de l'éther ; dans une autre, du sulfure de carbone ; puis on prend dans un fourneau un gros morceau de charbon de bois entièrement rouge, mais n'émettant aucune flamme ; on l'introduit dans l'éther et on l'éteint rapidement dans ce liquide, ce qu'il est facile de faire sans l'enflammer (1). Dès que le charbon a cessé d'être rouge, on l'enlève et on le porte dans le sulfure de carbone, lequel s'enflamme à l'instant.

NOTE SUR LES SUBSTITUTIONS ;

PAR M. J. DUMAS.

Dans un *Essai sur les progrès de la chimie organique depuis Lavoisier*, publié récemment, on lit :

« M. Dumas, en même temps que M. Laurent peut-être, » fit une observation importante. Si l'on fait agir le chlore » sur une substance organique, il peut arriver que le » chlore s'empare d'une partie de l'hydrogène pour faire » de l'acide chlorhydrique, tandis qu'un même nombre » d'atomes de chlore se substitue à l'hydrogène enlevé. »

Certainement l'auteur de cet essai, M. Béchamp, n'a pas puisé dans les documents originaux cette appréciation d'ailleurs bienveillante qu'il énonce d'après autrui. Aussi, assuré que la vérité saurait bien se faire jour à leur aide, aurais-je laissé volontiers au temps le soin de corriger l'erreur ; mais je cède au désir des amis qui travaillaient près de moi à l'époque où la théorie des substitutions est née et qui croient nécessaire que ces documents soient mis sous les yeux des chimistes.

(1) Si l'on opère dans l'obscurité, on voit s'élever au-dessus de l'éther une lueur bleuâtre extrêmement pâle ; en même temps l'éther s'oxyde et forme de l'aldéhyde. Mais aucune combustion vive ne se manifeste.

En 1831, j'avais analysé la liqueur des Hollandais; de son côté, M. Liebig en avait fait une autre analyse qui ne s'accordait pas avec la mienne : ces circonstances me conduisirent à vérifier en 1832 sur le chlorure de naphtaline la formule que j'attribuais à la liqueur des Hollandais. Je trouvai que ce chlorure pouvait se représenter par $C^{10} H^4 Cl^2$. Je constatai pourtant que cette formule ne rendait pas compte de la production d'acide chlorhydrique observée constamment pendant l'action du chlore sur la naphtaline, et je reconnus que l'action des alcalis sur le chlorure de naphtaline produisait des phénomènes que je me proposais d'approfondir plus tard (1).

M. Laurent, qui s'essayait alors près de moi aux analyses organiques, reprit sous mes yeux l'analyse de ce composé, parce que, comme il le dit lui-même, sa formule m'avait laissé quelque doute (2). Son travail fut communiqué à l'Académie le 4 mars 1833. Il avait reconnu l'existence d'un chlorure huileux de naphtaline, analogue à la liqueur des Hollandais. Il attribuait au chlorure solide la formule $C^{10} H^3 Cl^2$. Il n'y avait donc là rien qui pût donner l'idée d'un phénomène de substitution. Aussi n'est-il pas plus question du mot que de la pensée elle-même dans ce Mémoire.

Le 13 janvier 1834, à la suite d'un travail long et pénible, je faisais connaître à l'Académie la constitution du chloroforme, du bromoforme, de l'iodoforme, type tout à fait nouveau, et celle du chloral.

Après avoir fait remarquer (3) que l'action du chlore sur l'alcool se représente par $C^8 H^8, H^4 O^2 + Cl^{16} = Cl^{10} H^{10} + C^8 H^2 Cl^6 O^2$, ce qui donne 1 volume de chloral par chaque volume d'alcool, j'ajoutais :

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome L, page 185.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LII, page 280.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LVI, page 140.

« On voit que les 10 volumes d'hydrogène enlevés à l'al- » cool ont été remplacés par 6 volumes de chlore seule- » ment. Or je savais, par des expériences relatives à l'ac- » tion du chlore sur l'essence de térébenthine, que chaque » volume d'hydrogène enlevé était remplacé par un volume » égal de chlore, ce qui s'accorde au reste avec le résultat » obtenu par M. Gay-Lussac en traitant la cire par le » chlore. Je devais donc m'attendre que les 10 volumes » d'hydrogène perdus par l'alcool y seraient remplacés par » 10 volumes de chlore, ce qui n'a pas eu lieu. »

J'expliquais la production du chloral, en supposant qu'elle se faisait en deux époques : 1° passage de l'alcool $C^8 H^{12} O^2$ à l'état du corps $C^8 H^8 O^2$ par la perte de H^4 ; 2° conversion par substitution de ce dernier corps en $C^8 H^2 Cl^6 O^2$, c'est-à-dire en chloral.

Je disais ensuite : « La règle relative à l'action du chlore » qui découle des expériences précédentes, s'appliquera » certainement à tous les corps capables de réagir comme » déshydrogénants », et, après l'avoir prouvé par quelques expériences, je formulais la conclusion suivante : « Lors- » qu'une substance organique hydrogénée est soumise à » l'action d'un corps déshydrogénant, elle s'approprie une » portion de ce corps *équivalente* à celle de l'hydrogène » qu'elle perd. »

J'avais désigné sous le nom de *métalepsie* ou loi des substitutions cette nouvelle classe de phénomènes. C'est à tort qu'on a cité Berzelius comme ayant employé le premier cette dénomination. L'erreur provient de ce que par déférence pour un de nos maîtres qui trouvait prématurée alors la création d'un mot nouveau pour une théorie naissante, après m'être servi de cette expression devant l'Académie, je l'avais supprimée dans le manuscrit envoyé aux *Annales*.

Je disais dans le Mémoire lu devant l'Académie et imprimé par elle (1) :

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, tome XV, page 548.

« Ainsi, le chlore possède le pouvoir singulier de s'em-
» parer de l'hydrogène de certains corps, en le remplaçant
» atome pour atome. Cette loi de la nature, cette loi ou
» théorie des substitutions m'a paru digne d'un nom parti-
» culier. Je propose de l'appeler *métalepsie*, de μεταληψια,
» qui exprime assez bien que le corps sur lequel on agit a
» pris un élément à la place d'un autre, du chlore à la place
» de l'hydrogène par exemple.

» Ainsi le chloral se forme par substitution ou par *mé-*
» *talepsie;* c'est un des produits *métaleptiques* de l'al-
» cool.

» Ainsi, encore, comme on va le voir, l'éther acétique,
» l'acide acétique, l'acide formique, sont des produits méta-
» leptiques de l'alcool.

» Si l'on part de l'alcool, on peut donc, en déplaçant et
» remplaçant par la pensée certains de ses éléments, donner
» naissance à un grand nombre de composés plus ou moins
» faciles à produire, et l'on obtiendra ainsi le *groupe mé-*
» *taleptique* de l'alcool, où l'on verra figurer des corps très-
» variés et entre lesquels se décèlent des relations souvent
» inattendues. »

Le 11 août 1834, nous faisions connaître à l'Académie, M. Peligot et moi, l'analyse du chlorocinnose $C^{18} H^4 Cl^4 O^2$ dérivé de l'huile de cannelle $C^{18} H^8 O^2$. C'était la première occasion qui se fût offerte d'appliquer la nomenclature que j'avais adoptée pour ces corps dérivés, les terminaisons *ase*, *ese*, *ise*, *ose*, *use*, devant indiquer la perte de 1, 2, 3, 4, 5 équivalents d'hydrogène et leur remplacement par un corps négatif (1).

Bientôt la loi des substitutions devint l'objet de vives critiques. Elles s'appuyaient surtout sur l'impossibilité de s'en servir pour expliquer les seules réactions du chlore sur les carbures d'hydrogène qui eussent été étudiées alors : la

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LVII, page 305.

production de la liqueur des Hollandais et celle des chlorures de naphtaline (1).

Mais, M. Regnault ayant fait voir que la liqueur des Hollandais était représentée par $C^4 H^3 Cl, HCl$, M. Laurent obtint des résultats analogues à l'égard des chlorures de naphtaline. Le Mémoire de ce dernier ne fut publié que dans le numéro de juin des *Annales* pour l'année 1835, toutefois, j'avais déjà mis à profit ses recherches quelques mois auparavant dans le tome V de mon *Traité de Chimie* publié aussi en 1835, et je m'en étais servi pour confirmer la loi des substitutions.

Du reste, ce cinquième volume donne à lui seul l'historique de cette affaire; car au chapitre III, la loi des substitutions est développée comme acquise à la science par mon Mémoire sur le chloral déjà publié, tandis qu'au chapitre XIII du même volume, qui a trait à la naphtaline, les résultats de M. Laurent sont consignés sous le titre d'*observations encore inédites* (2).

Il n'est pas superflu d'ajouter que les premiers chapitres de ce cinquième volume formant une introduction à la chimie organique, ayant été publiés avant son apparition par le *Journal de Pharmacie*, celui où je développe la loi des substitutions se trouve dans ce recueil au numéro de mai de l'année 1834.

Ainsi, lorsque je soumettais à l'Académie pour la pre-

---

(1) Je ne pouvais me décider à les laisser sans réponse; mais je fus occupé avec M. Peligot pendant toute l'année 1834 par notre travail sur l'esprit-de-bois, et toutes les fois que j'essayais de reprendre l'analyse des chlorures d'hydrogène carburés, je voyais que ce sujet était fort obscur. Il y avait à séparer d'après la loi des substitutions des produits plus ou moins chlorés les uns des autres. Il y avait de plus à isoler des produits chlorés engagés dans des combinaisons, et tant qu'on a essayé de décomposer celles-ci par une solution *aqueuse* de potasse, on n'a pu arriver à des réactions nettes. C'est M. Regnault qui, en se servant le premier d'une solution *alcoolique* de potasse dans l'étude de la liqueur des Hollandais, les a rendues au contraire très-faciles.

(2) Dumas, *Traité de Chimie*, tome V, page 90.

mière fois, à l'occasion du chloral, la loi des substitutions le 13 janvier 1834, quand je la développais de nouveau en mai 1834 dans le *Journal de Pharmacie* en ajoutant la formation du chlorocinnose aux exemples de son application que j'avais réunis d'abord, si je ne disais rien de l'action du chlore sur la naphtaline, c'est que tout ce qu'on en savait alors contredisait cette loi. Des études mieux dirigées, suscitées par ces nouvelles notions, ayant fait connaître la vraie constitution des chlorures de naphtaline, je pus signaler ces corps, à leur tour, comme venant à l'appui de la loi des substitutions et comme un argument de plus en faveur de mes opinions personnelles.

J'avais donc établi dès le 13 janvier 1834, que dans des circonstances que j'avais essayé de déterminer : « Lors» qu'une substance hydrogénée est soumise à l'action d'un » corps déshydrogénant, elle s'approprie une portion de ce » corps équivalente à celle de l'hydrogène qu'elle perd. » La composition des chlorures de naphtaline n'a servi en rien à établir cette règle, c'est celle-ci au contraire qui a appris à démêler les mélanges qu'ils formaient et à interpréter leurs analyses.

Voyons maintenant quelle a été la marche des publications de M. Laurent.

1°. Le *premier Mémoire* de M. Laurent où il soit question de substitutions est publié dans les *Annales* en juin 1835, c'est-à-dire dix-huit mois après la lecture de mon Mémoire sur le chloral devant l'Académie et sa publication (1).

Dans ce premier Mémoire M. Laurent arrive à la conclusion suivante :

« Le brome en agissant sur la naphtaline remplace l'hy» drogène atome pour atome, conformément à la théorie des » substitutions ; l'hydrogène enlevé se dégage à l'état d'a-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LIX, page 196.

» cide hydrobromique. Le chlore dans les mêmes circon-
» stances agit de même, quoique au premier abord les
» résultats paraissent différents. Le chlore enlève de l'hy-
» drogène et le remplace atome pour atome, mais l'acide
» hydrochlorique, au lieu de se dégager, reste combiné
» avec les chlorures formés » (1).

2°. Dans le même volume, M. Laurent emploie la théorie des substitutions à chaque page d'un *second Mémoire* qui a pour objet la *Nitronaphtalase*, pour éclairer les pas successifs qu'il fait dans l'étude des dérivés de la naphtaline (2).

S'agit-il du chlorhydrate de chloronaphtalase, « entre
» deux formules, dit-il, laquelle choisir? La théorie des
» substitutions va nous l'indiquer (p. 390). »

« Le chloronaphtalèse contient-il du chlore ou de l'a-
» cide chlorhydrique? On pourrait avoir des doutes, mais
» la théorie des substitutions va les lever (p. 391). »

Faut-il donner une formule à la nitronaphthalase, c'est la théorie des substitutions qui le dirige encore.

Enfin, il représente tous les composés connus de la naphtaline, de la benzine et du gaz oléfiant par des formules dans trois tableaux « conformes, dit-il, à la théorie des substitutions. » Mais, par ces mots théorie des substitutions est-ce bien celle de M. Dumas qu'il faut entendre? Assurément personne n'en doutait alors.

3°. En tout cas, le *troisième Mémoire* de M. Laurent ayant trait aux substitutions, celui sur le benzoyle et la benzimide (3), va nous l'apprendre. En effet, après avoir vu que le chlore enlève un équivalent d'hydrogène à la benzoïne sans substitution, il ajoute :

« Si on applique les deux lois suivantes que M. Dumas
» a établies dans sa théorie des substitutions, il sera facile
» de démêler cet arrangement, etc. (p. 405). »

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LIX, page 219.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LIX, page 376.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LIX, page 397.

4°. Mais bientôt dans un *quatrième Mémoire*, relatif à la paranaphtalèse, M. Laurent, divisant en deux l'énoncé de la loi des substitutions et m'en laissant la moitié seulement, s'exprime ainsi :

« Sa composition est assez remarquable parce qu'elle » vient parfaitement confirmer la théorie des substitutions » découverte par M. Dumas et la théorie des radicaux dérivés dont j'ai déjà donné un léger aperçu. »

« En comparant les résultats de l'action du chlore, du » brome, de l'oxygène et de l'acide nitrique sur les divers » hydrogènes carbonés, on arrive à la conclusion suivante » dont la première partie appartient à M. Dumas :

« 1°. Toutes les fois que le chlore, le brome, l'acide nitrique ou l'oxygène exercent une action déshydrogénante sur un hydrogène carboné, chaque équivalent d'hydrogène enlevé est remplacé par un équivalent de chlore, » de brome ou d'oxygène.

» 2°. Il se forme de l'acide chlorhydrique, bromhydrique, nitreux ou de l'eau qui tantôt se dégagent, tantôt » restent combinés avec le nouveau radical formé » (1).

5°. Enfin, dans un *cinquième Mémoire*, ou plutôt une Note publiée quelques mois après, en décembre 1835, M. Laurent contracte en un seul énoncé les deux parties de cette conclusion et les rappelle en ces termes où mon nom n'apparaît plus :

« Dans un autre Mémoire, j'ai tiré la conclusion suivante: Toutes les fois que le chlore, le brome, etc., » exercent une action déshydrogénante sur un hydrogène carboné, l'hydrogène enlevé est remplacé par un » équivalent de chlore ou de brome et il se forme en même » temps de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique qui » tantôt se dégage, tantôt reste combiné avec le nouveau radical formé » (2).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LX, page 220.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LX, page 326.

A partir de cette époque, M. Laurent n'a plus tenu compte de la théorie qui, comme on l'a vu, l'avait guidé pendant deux années. De mon côté, je ne pouvais pas regarder comme une découverte que *l'acide chlorhydrique* ou *l'eau* formés tantôt se dégagent, tantôt restent combinés avec le nouveau corps formé par substitution.

Car, quand j'avais considéré, le 13 janvier 1834, la conversion de l'hydrure de benzoyle en acide benzoïque, comme un phénomène de substitution, $C^{12}H^6O^2$ donnant $C^{12}H^5O^3 + HO$, j'avais bien admis qu'il fallait éliminer l'eau formée et restée unie à l'acide benzoïque. En écrivant $C^{12}H^6O^2 + O^2 = C^{12}H^6O^4$ il n'y aurait pas eu substitution, mais simple oxydation.

De même, quand le 11 août 1834 j'avais considéré avec M. Peligot l'hydrure de cinnamyle $C^{18}H^8O^2$ comme donnant de l'acide cinnamique par substitution $C^{18}H^7O, O^2 + HO$, j'avais bien admis que l'eau devait être éliminée du produit pour le rendre comparable à l'hydrure de cinnamyle. Il ne s'agit même pas, remarquons-le, de conséquences naturelles et sous-entendues, ce qui eût été légitime assurément en ce cas, mais d'idées très-explicitement formulées, puisque nous disions :

« On retrouve ici une application exacte de la théorie des
» substitutions que l'un de nous a récemment développée.
» En effet, l'huile de cannelle perd deux atomes d'hydro-
» gène et gagne un atome d'oxygène, pour constituer l'acide
» cinnamique anhydre, ainsi que l'indiquait cette théorie.
» L'eau formée par cette combustion se fixe sur l'acide
» anhydre et le change en acide hydraté.

Ainsi, comme dès le mois de janvier 1834 j'admettais que dans la formation du chloral l'acide chlorhydrique ne se fixait pas, tandis que dans celle de l'acide benzoïque l'eau se fixait, et comme je spécifiais clairement ce principe à l'occasion de la formation de l'acide cinnamique le 11 août 1834, il n'était pas nécessaire qu'on découvrît deux

ans plus tard, en décembre 1835, qu'il en pouvait être ainsi.

En dégageant la *métalepsie* ou *loi des substitutions* des explications qu'on en a données plus tard au moyen des faits qu'elle même conduisait à découvrir, et en la ramenant à ses termes primitifs, résultat de l'expérience, je puis dire qu'elle est mienne, et qu'elle demeure telle que je l'ai énoncée dès le 13 janvier 1834, car dès lors j'avais vu et dit :

1°. Que le chlore possède le pouvoir singulier de s'emparer de l'hydrogène de certains corps organiques et de le remplacer atome pour atome ; que lorsqu'ils contiennent de l'eau, l'hydrogène de celle-ci est enlevé sans substitution ;

2°. Qu'on pouvait donner à cette loi de la nature le nom de *métalepsie*, qui exprime que le corps sur lequel on agit a pris un élément à la place d'un autre, du chlore à la place de l'hydrogène par exemple ;

3°. Que plus généralement, lorsqu'une substance hydrogénée est soumise à l'action d'un corps déshydrogénant, elle s'approprie une portion de ce corps équivalente à celle de l'hydrogène qu'elle perd ;

4°. Que lorsque le produit formé ainsi peut s'unir à la matière réagissante, cette combinaison secondaire masquerait les véritables caractères de la réaction s'il n'était toujours facile de démêler les produits primitifs des produits consécutifs ;

5°. Qu'il en serait de même de la composition apparente des produits susceptibles de s'hydrater, si l'eau ne pouvait toujours être éliminée des hydrates obtenus par substitution.

Ce que M. Laurent reconnut plus tard, c'est que dans les phénomènes de substitution le type est conservé, c'est-à-dire que non-seulement le chlore *prend la place* de l'hydrogène, mais qu'il *joue le même rôle* que lui. L'importance de ce point de vue est évidente, mais il est venu après les précédents, et il en fut le complément.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur l'action de l'Acide sulfurique sur les nitriles et sur les amides; remarques sur les acides sulfuriques conjugués; par MM. G.-B. Buckton et A.-W. Hofmann (1).

Ce Mémoire est le complément de celui qui a paru dans le cahier de mars de ces *Annales*, t. XLVI, p. 366.

En traitant l'acétonitrile C^4H^3Az ou l'acétamide $C^4H^5AzO^2$ par l'acide sulfurique fumant, MM. Buckton et Hofmann ont obtenu un acide conjugué qu'ils ont nommé d'abord *acide méthylotétrasulfurique* et qu'ils désignent dans leur nouveau Mémoire sous le nom d'*acide disulfométholique*. Voici les données relatives à cet acide et à ses homologues.

L'acétonitrile qui sert à le préparer peut être obtenu par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur l'acétamide. C'est un liquide doué d'une odeur piquante et aromatique, bouillant entre 77 et 78 degrés, et brûlant avec une flamme brillante bordée de pourpre. Lorsqu'on verse dans une cornue entourée d'eau froide, volumes égaux d'acétonitrile et d'acide sulfurique fumant, le mélange s'échauffe considérablement. Exposé à l'action de la chaleur, le liquide se boursoufle, laisse dégager de l'acide carbonique, en même temps que de l'acide acétique concentré passe dans le récipient. Si l'on continue à chauffer jusqu'à ce que l'effervescence ait cessé complétement, on obtient, après le refroidissement, une masse visqueuse transparente, brune, so-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome C, page 129 (nouvelle série, tome XXIV), novembre 1856.

luble dans l'eau et dans l'alcool. La solution aqueuse, traitée à chaud par un excès de carbonate de baryte et filtrée bouillante, laisse déposer par le refroidissement un sel magnifique, cristallisé en lamelles rectangulaires, doué d'un éclat nacré : c'est le disulfométholate de baryte. Ce sel est très-stable; à 100 degrés, il n'éprouve aucune altération; à 150 degrés, il perd de l'eau de cristallisation; à une température plus élevée, il brunit et laisse sublimer du soufre et dégager du gaz sulfureux et de l'oxyde de carbone, en même temps qu'il reste un résidu de sulfate et de sulfite de baryte. Chauffé fortement, il devient lumineux.

Il est insoluble dans l'alcool.

L'acétamide peut être employée avec avantage pour la préparation de ce sel. On distille un mélange de 2 volumes de cette amide avec 3 volumes d'acide sulfurique fumant jusqu'à ce que l'acide sulfureux apparaisse parmi les produits de la distillation. Le résidu dissous dans l'eau est neutralisé par du marbre finement pulvérisé, et la liqueur est soumise à l'ébullition avec du carbonate de baryte, jusqu'à ce qu'elle ne précipite plus par le chlorure de baryum. A cet état elle renferme en dissolution 2 sels ammoniacaux indépendamment de quelques sels de baryte et de chaux qu'on décompose par du carbonate d'ammoniaque. Un de ces sels ammoniacaux cristallise très-difficilement, tandis que l'autre se dépose en prismes rhomboïdaux très-volumineux. Lorsqu'on ajoute à une solution moyennement concentrée de ce sel une solution saturée de chlorure de baryum ou d'acétate de baryte, la liqueur se remplit de cristaux au bout de quelques minutes. On les recueille sur un filtre, et après les avoir lavés à l'eau froide on les fait cristalliser de nouveau. Ce sel ne diffère en aucune manière du sel de baryte préparé avec l'acétonitrile. Il renferme $C^2(H^2Ba^2)S^4O^{12}$, et à l'état cristallisé il contient en outre 4 équivalents d'eau.

L'*acide disulfométholique* peut être obtenu en décom-



posant le sel de baryte par un léger excès d'acide sulfurique. On sature la liqueur acide par l'oxyde de plomb et on fait passer de l'hydrogène sulfuré à travers la solution. Le liquide filtré étant concentré dans le vide, se prend en une masse cristalline rayonnée, très-déliquescente. La solution de l'acide disulfométholique possède une saveur acide franche; il est très-stable; ni l'acide nitrique bouillant, ni le chlore ne mettent de l'acide sulfurique en liberté.

Le *disulfométholate d'argent* $C^2(H^2Ag^2)S^4O^{12}$ cristallise en groupes d'aiguilles minces ou en larges tables.

Le *disulfométholate d'ammonium* $C^2[H^2(AzH^4)^2]S^4O^{12}$, dont le mode de préparation a été indiqué plus haut, forme des prismes hexagonaux terminés par des biseaux.

L'acide disulfométholique forme, en outre, des sels cristallisables avec les oxydes de potassium, de zinc, de plomb et de cuivre. L'eau mère d'où le disulfométholate d'ammoniaque s'est déposé renferme, comme on l'a indiqué plus haut, un autre sel ammoniacal qui ne cristallise pas. Ce sel est du sulfacétate d'ammoniaque.

La réaction de l'acide sulfurique sur l'amide ou le nitrile de l'acide acétique donne donc naissance à deux acides conjugués, l'acide sulfacétique et l'acide disulfométholique. Les équations suivantes expliquent la formation de ces produits :

$$\underbrace{C^4H^3Az}_{\text{Acétonitrile.}} + 2\,HO + 2\,H^2S^2O^8 = \underbrace{C^4H^4S^2O^{10}}_{\text{Acide sulfacétique.}} + \left\{\begin{matrix} H \\ H^4Az \end{matrix}\right\} S^2O^8;$$

$$C^4H^3Az + 3\,H^2S^2O^8 = \underbrace{C^2H^4S^4O^{12}}_{\text{Ac. disulfométhylique.}} + \left\{\begin{matrix} H \\ H^4Az \end{matrix}\right\} S^2O^8 + 2\,CO^2.$$

Nous avons réussi à transformer l'acide sulfacétique en acide disulfométholique, en traitant le premier de ces acides par l'acide sulfurique.

Nous ajouterons que M. Melsens, avait déjà constaté la

formation de l'acide disulfométholique dans la préparation de l'acide sulfacétique. Il fait remarquer en effet qu'il a obtenu une fois, dans les eaux mères du sulfacétate d'argent, des cristaux qui renfermaient $C^2H^2Ag^2S^4O^{12}$ et qui certainement n'étaient pas du disulfométholate d'argent. Au reste, il n'a pas poursuivi ce sujet.

Acide disulféthol ique. — Ce composé a été obtenu par l'action de l'acide sulfurique fumant sur le propionitrile (cyanure d'éthyle) ou sur la propionamide.

Il est difficile de se procurer le cyanure d'éthyle par la distillation du sulfovinate de potasse et du cyanure de potassium. — Dans cette opération on obtient toujours comme produits secondaires des quantités notables de carbonate d'ammoniaque et d'hydrure d'éthyle qui se forment sans doute en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^4H^5C^2Az}_{\text{Cyanure d'éthyle.}} + 6\,HO = \underbrace{C^4H^5H}_{\text{Hydrure d'éthyle.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix} H \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} C^2O^6}_{\text{Bicarbonate d'ammonium.}}.$$

Il est plus avantageux de préparer le cyanure d'éthyle, par la méthode de M. Williamson, en faisant réagir sur du cyanure de potassium, de l'iodure d'éthyle dissous dans 4 volumes d'alcool. Traité par la potasse caustique, ce nitrile se transforme en propionate de potasse qu'il est facile de convertir en éther propionique : celui-ci fournit la propionamide par l'action de l'ammoniaque sous une haute pression, et la propionamide, traitée par l'acide phosphorique anhydre, se transforme en propionitrile ou éther cyanhydrique parfaitement pur.

En mélangeant des volumes égaux d'acide sulfurique fumant et de propionamide anhydre passant au-dessus de 210° et en chauffant le mélange on observe un dégagement d'acide carbonique et il se forme de l'acide disulféthol ique. Si l'on traite le résidu de la distillation par du carbonate de baryte,

et puis par du carbonate d'ammoniaque, on obtient par l'évaporation deux sels ammoniacaux, dont l'un est incristallisable et dont l'autre cristallise en cubes ou en prismes à quatre pans. Ce dernier sel est du disulféthołate d'ammonium.

Le disulféthołate de baryte, préparé par l'action de l'eau de baryte sur le sel d'ammonium, cristallise en tables hexagonales très-solubles dans l'eau et qui résistent à une température de 180 degrés.

Il renferme $C^4 (H^4 Ba^2) S^4 O^{12}$. Fondu avec du chlorate de potasse et du carbonate de soude, il donne avec l'eau une solution qui renferme de l'acide sulfurique. C'est là un caractère de tous les disulfacides qui renferment plus d'acide sulfurique que n'en peut saturer la baryte dans leurs sels de baryte.

L'acide disulféthołique peut être obtenu en décomposant le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré. C'est un liquide sirupeux épais, qui finit par se prendre en une masse cristalline.

Le sel d'ammonium incristallisable qui se forme en même temps que le disulféthołate d'ammonium, est du sulfopropionate d'ammonium. L'alcool absolu précipite ce sel de sa solution sous la forme d'un sirop épais. On l'a transformé en sulfopropionate de baryte, qui se présente sous la forme de cristaux soyeux renfermant $C^6 (H^4 Ba^2) S^2 O^{10}$.

En traitant la butyramide bouillant à 216 degrés par l'acide sulfurique fumant, on a obtenu du sulfobutyrate et du disulfopropiolate d'ammonium. Ces sels ayant été transformés en sels de baryte, on a pu séparer à l'aide de l'alcool le sulfobutyrate de baryte $C^8 (H^6 Ba^2) S^2 O^{10}$. Quant au disulfopropiolate il a été impossible de le préparer à l'état de pureté parfaite. L'analyse du produit obtenu a cependant donné des nombres qui se rapprochent de ceux qu'exigent la formule

$$C^6 (H^6 Ba^2) S^4 O^{12}.$$

L'acide sulfurique fumant réagit sur la benzamide et sur le benzonitrile avec formation de sulfobenzoate et de disulfobenzolate d'ammonium. Ces sels ayant été transformés en sels de baryte, on a précipité, en ajoutant de l'alcool au mélange des deux solutions, du sulfobenzoate de baryte $C^{14}(H^4Ba^2)S^2O^{10}$. Le disulfobenzolate $C^{12}(H^4Ba^2)S^4O^{12}$ a été obtenu à l'état impur, en précipitant complétement par l'alcool l'eau mère du sel précédent.

Nous avons constaté la formation de l'acide disulfobenzolique par l'action de l'acide sulfurique fumant, sur l'acide sulfobenzolique (sulfobenzinique) $C^{12}H^6S^2O^6$. Cet acide préparé à l'aide du sel de plomb ou de cuivre a été évaporé au bain de sable jusqu'à ce qu'il commençât à dégager des vapeurs blanches et à brunir. Dans cet état on l'a mélangé avec son volume d'acide sulfurique fumant et on a chauffé ce mélange pendant deux heures; la liqueur concentrée renfermait l'acide disulfobenzolique. Pour le décolorer on l'a saturé avec l'oxyde de plomb et on a décomposé le sel de plomb à l'aide de l'hydrogène sulfuré. La liqueur acide, saturée par du carbonate de baryte, a donné du disulfobenzolate de baryte.

Action de l'acide sulfurique sur l'aniline et sur l'acide sulfanilique. — Nous avons constaté d'abord que l'acide sulfanilique de M. Gerhardt se forme par l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'aniline. 2 parties d'acide ont été mélangées avec 1 partie d'aniline. Du sulfate d'aniline s'est précipité et on a observé un dégagement abondant de chaleur. En chauffant, ce sel s'est dissous, la solution à bruni, et il s'est dégagé de l'acide sulfurique. L'eau froide ajoutée à la solution, en a précipité une masse cristalline confuse qui a éte lavée à l'eau froide et purifiée par une nouvelle cristallisation. Saturés par le carbonate d'argent, ces cristaux ont donné un sel d'argent $C^{12}(H^6Ag)AzS^2O^6$. C'était du sulfanilate d'argent.

L'acide sulfanilique sec et finement pulvérisé a été traité

par l'acide sulfurique fumant, et le mélange a été chauffé pendant sept heures à 160 et 170 degrés. Au bout de ce temps la masse sirupeuse a été reprise par l'eau, et la liqueur filtrée a été saturée par le carbonate de baryte. Le disulfanilate de baryte soluble a été obtenu par l'évaporation de la liqueur neutre. Convenablement purifié, ce sel renferme $C^{12}H^5Ba^2AzS^4O^{12}$. L'acide disulfanilique peut être préparé à l'aide du sel de plomb, il ne cristallise que très-difficilement; l'alcool le précipite de sa solution concentrée sous forme d'un dépôt grenu.

Le tableau suivant fait voir les relations que présentent les sulfacides et les disulfacides appartenant au groupe phénylique.

Hydrog. carbonés.	**Sulfacides.**	**Disulfacides.**
$C^{12}H^6$ Benzine ou benzole.	$C^{12}H^6S^2O^6$ Ac. sulfobenzolique.	$C^{12}H^6S^4O^{12}$ Ac. disulfobenzolique.
$C^{12}\left\{\begin{matrix}H^5\\Az^2O^4\end{matrix}\right\}$ Nitrobenzine.	$C^{12}\left\{\begin{matrix}H^5\\AzO^4\end{matrix}\right\}S^2O^6$ Ac. nitrosulfobenzilique.	$C^{12}\left\{\begin{matrix}H^5\\AzO^4\end{matrix}\right\}S^4O^{12}$
$C^{12}\left\{\begin{matrix}H^5\\AzH^2\end{matrix}\right\}$ Phénylamine aniline.	$C^{12}\left\{\begin{matrix}H^5\\AzH^2\end{matrix}\right\}S^2O^6$ Ac. sulfanilique.	$C^{12}\left\{\begin{matrix}H^5\\AzH^2\end{matrix}\right\}S^4O^{12}$ Acide disulfanilique.
$C^{12}\left\{\begin{matrix}H^4\\AzO^4\\AzO^4\end{matrix}\right\}$ Dinitrobenzine.	$C^{12}\left\{\begin{matrix}H^4\\AzO^4\\AzO^4\end{matrix}\right\}S^2O^6$	$C^{12}\left\{\begin{matrix}H^4\\AzO^4\\AzO^4\end{matrix}\right\}S^4O^{12}$
$C^{12}\left\{\begin{matrix}H^4\\AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right\}$ Phenyldiamine semaniline?	$C^{12}\left\{\begin{matrix}H^4\\AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right\}S^2O^6$	$C^{12}\left\{\begin{matrix}H^4\\AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right\}S^4O^{12}$ Ac. dithiobenzilique (1).

En résumé, les recherches précédentes ont fait connaître une série d'acides nouveaux, dont la composition est expri-

(1) Obtenu par M. Hilkenkamp.

mée par les formules suivantes :

Acide disulfométholique.....	$C^2 H^4 S^4 O^{12}$;
Acide disulféthollque.......	$C^4 H^6 S^4 O^{12}$;
Acide disulfopropiolique....	$C^6 H^8 S^4 O^{12}$;
Acide disulfobenzolique.....	$C^{14} H^6 S^4 O^{12}$;
Acide disulfanilique	$C^{12} H^7 AzS^4 O^{12}$.

L'acide disulfonaphtolique, découvert par Berzelius et étudié par Laurent, renferme $C^{20} H^8 S^4 O^{12}$ et appartient par conséquent à la série précédente.

Dans le cours de nos recherches, notre attention s'est dirigée plus d'une fois sur l'acide méthionique découvert par M. Liebig, et qui a été obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'éther à une basse température. Nous sommes convaincus de l'identité de cet acide avec l'acide disulfométholique. En effet, en doublant la formule que M. Liebig assigne au méthionate de baryte, on obtient l'expression

$$C^2 H^6 Ba^2 S^4 O^{16} = C^2 (H^2 Ba^2) S^4 O^{12} + 4 Aq,$$

qui représente, comme on l'a vu plus haut, la composition du disulfométholate de baryte.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur la diffraction des rayons invisibles du spectre solaire et la mesure de leurs longueurs d'ondulation ; par M. Eisenlohr (1).

Si dans l'expérience ordinaire des réseaux à ouvertures rectangulaires, égales et équidistantes, on reçoit la lumière

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome XCVIII, page 353, juillet 1856.

ou de verre dépoli, le
et que les suivants, ne se
hée du côté du violet. Si
égné de sulfate de quinine
visibles ultra-violets devien-
, l'image du spectre s'allonge
ne alors d'une manière tout à
séquent permis de présumer que
de quinine rend visibles tous les
xistent dans la lumière solaire, et
servir l'expérience à déterminer la
des rayons les plus réfrangibles de

lohr a disposé ses appareils comme il
ire, introduite par un héliostat dans
obscure, était reçue d'abord sur une
te, puis sur un réseau très-fin placé au
if de 3 mètres de foyer. Le réseau, con-
up de soin par M. Schwerd (1), était
e de verre enduite d'un vernis noir, sur le-
1440 lignes parallèles et équidistantes de
longueur; on avait ainsi obtenu 1440 ou-
116 de largeur, séparées par des intervalles
,0261 de largeur. L'écran où s'observait
erpendiculaire à l'axe de l'objectif achro-
é exactement au foyer conjugué de la fente
fonction de source de lumière. Il suit de là
le λ la longueur d'ondulation d'une lumière
pèce donnée, δ la déviation de cette lumière
er spectre, e la somme des largeurs d'un in-
ie et d'un intervalle transparent du réseau,

$$e \sin \delta = \lambda.$$

---

iu traité sur les phénomènes de diffraction.

Pour déterminer δ, M. Eisenlohr mesurait avec une règle divisée la distance B de l'écran au centre optique de l'objectif, et avec un compas la distance D des deux points du premier spectre de droite et du premier spectre de gauche correspondant à la lumière considérée. Comme on a sans erreur sensible

$$2 \sin \delta = \frac{D}{B},$$

on avait pour calculer λ la formule

$$\lambda = \frac{eD}{2B}.$$

M. Eisenlohr s'est assuré que cette méthode donnait des résultats presque aussi exacts que l'usage du théodolite de Fraunhofer qui était inapplicable dans le cas des rayons ultra-violets. Ainsi en mesurant la longueur d'ondulation correspondante à la raie F du spectre solaire, il a obtenu $0^{mm},000484$. Fraunhofer avait trouvé $0^{mm},000485$.

M. Eisenlohr a mesuré de la sorte les longueurs d'ondulation : 1° du rouge extrême ; 2° du violet extrême visible sur un écran de verre dépoli ou de papier ordinaire ; 3° de la lumière ultra-violette extrême, rendue visible par la fluorescence de sulfate de quinine. Les nombres obtenus ont été

	mm
Pour le rouge extrême.............	0,0007064
Pour le violet extrême............	0,0003956
Pour les rayons ultra-violets extrêmes.	0,0003540

Le dernier de ces nombres étant presque exactement la moitié du premier, on peut dire qu'il y a une octave complète depuis le rouge extrême jusqu'aux rayons ultra-violets les plus réfrangibles (1).

---

(1) Comme le rouge extrême n'est pas la limite du spectre solaire, cette remarque de M. Eisenlohr paraît dénuée d'intérêt. (V.)

En substituant au réseau un prisme de flint, M. Eisenlohr a obtenu un spectre d'aspect différent du précédent, mais qui lui a paru composé exactement de la même manière. En mesurant la distance de la raie B du spectre aux raies suivantes et à l'extrémité la plus réfrangible rendue visible par le sulfate de quinine, il était possible de déterminer indirectement la longueur d'ondulation correspondante à cette extrémité. M. Eisenlohr a trouvé $0^{mm},000354$ comme dans le spectre du réseau. Il résulterait de là que, contrairement à l'assertion de M. Stokes, le flint laisserait passer librement la totalité des rayons ultra-violets. Si le spectre du flint paraît plus court que celui du quartz, et celui du crown plus court que celui du flint, lorsque ces spectres sont reçus sur du papier fluorescent, ces différences ne seraient pas dues, suivant M. Eisenlohr, à des différences d'absorption, mais à des différences de dispersion de la lumière ultra-violette (1).

Une Note subséquente de M. Eisenlohr sur les longueurs d'ondulation de la lumière invisible (2) ne contient rien d'important.

(1) Cette remarque de M. Eisenlohr est inexacte. Le spectre de ses réseaux était produit par un faisceau de lumière qui traversait un objectif achromatique. Il ne pouvait donc contenir aucun des rayons ultra-violets que le flint ou le crown absorbent énergiquement.

(2) *Poggendorff's Annalen*, tome XCIX, page 159. (V.)

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MAT. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	MIDI. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	3 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	6 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	9 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	MINUIT. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	THERMOM. Maxima.	THERMOM. Minima.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
1	763,93	6,4	95	762,80	7,4	95	762,48	8,6	95	762,57	8,1	98	761,99	7,9	100	759,58	7,8	100	8,9	6,0	Couvert	S.O. faible.
2	754,63	8,9	100	754,64	10,8	68	754,18	10,2	82	755,20	6,5	91	755,45	4,9	98	754,17	5,9	95	11,0	»	Couvert	O. faible.
3	747,56	6,7	100	744,56	9,5	99	743,67	9,6	94	744,50	7,0	94	745,93	6,0	93	744,75	5,0	93	10,8	4,5	Couvert	S. ass. fort
4	743,69	4,5	95	742,62	7,2	81	742,04	7,4	84	741,72	5,8	93	742,56	5,4	94	742,93	4,1	95	7,9	3,7	Très-nuageux	S. ass. fort
5	745,07	4,3	96	746,34	4,9	91	748,03	2,8	94	750,51	0,1	93	752,15	—0,5	96	752,08	—1,1	98	7,6	3,9	Couvert; pluie	S.O. faible.
6	754,83	—0,7	95	755,53	1,4	94	756,73	0,1	91	757,80	—0,3	88	758,98	—1,0	88	759,64	—1,6	89	1,6	—1,9	Couvert	N.N.O. as. fo
7	762,67	—2,8	89	762,98	—2,3	85	763,20	—2,1	85	764,53	—2,9	87	766,07	—3,2	88	765,35	—3,2	89	—1,8	—3,0	Couvert	N.N.O. faib.
8	767,06	—3,6	90	767,25	—3,6	90	766,89	—4,2	90	767,50	—3,7	91	767,46	—3,4	91	767,07	—3,8	91	—3,2	—4,3	Couvert	O.N.O. faib
9	766,37	—3,4	94	766,66	—2,3	92	764,59	—2,2	92	763,56	—2,7	96	762,26	—2,6	97	759,99	—2,7	98	—1,5	—3,8	Couvert	S.S.O. faib.
10	751,34	0,3	98	750,31	2,3	99	749,69	6,0	99	749,40	6,6	99	746,93	3,5	99	741,37	4,8	98	6,6	—3,1	Couvert	O.N.O. faib
11	730,99	8,6	94	732,23	8,4	88	733,18	6,0	90	736,33	6,4	91	737,93	6,6	90	739,93	4,9	91	9,0	4,8	Couvert; pluie	O. fort.
12	739,98	2,8	95	737,64	5,3	90	736,03	3,0	94	734,55	3,1	92	733,88	2,0	95	733,18	1,3	94	6,0	2,6	Beau	S.O. faible.
13	738,45	0,7	96	740,47	1,6	89	742,05	4,6	84	745,26	4,2	84	747,71	3,7	88	749,57	2,7	91	4,6	0,1	Couvert; brumeux	N. assez fo
14	754,90	1,8	94	756,29	4,5	88	757,36	4,6	87	758,89	3,9	86	760,55	2,6	88	760,54	0,4	95	4,8	1,3	Couvert; qq. éclaircies.	O.N.O. faib.
15	762,55	0,9	96	762,18	3,4	92	761,27	3,2	70	761,06	1,8	83	760,46	1,4	86	759,13	1,6	93	3,6	—0,8	Nuageux	O.S.O. faib
16	758,88	4,4	94	759,67	5,2	87	759,78	5,8	86	759,97	4,8	90	760,70	4,8	90	762,49	3,7	88	6,0	1,6	Couvert	O. faible.
17	766,99	1,7	97	766,73	4,1	88	766,72	6,3	83	767,84	4,7	90	767,87	3,8	95	768,29	4,1	97	6,3	0,9	Beau; vapeurs	O.N.O. [illegible]
18	768,76	3,8	97	768,46	6,0	93	767,86	8,6	80	767,91	6,6	98	767,09	7,1	98	766,84	7,4	98	8,8	2,0	Couvert	E.N.E. [illegible]
19	765,21	7,7	98	764,74	9,0	98	764,72	9,6	97	763,71	8,8	98	764,59	6,6	95	764,10	4,4	97	9,7	5,4	Couvert	O.S.O. [illegible]
20	756,30	3,5	94	751,87	4,9	90	740,88	5,9	96	740,26	6,4	98	740,30	6,9	98	741,52	3,7	96	7,1	2,1	Couvert	S.S.E. [illegible]
21	744,49	2,4	93	745,38	3,8	87	745,59	3,4	86	746,63	3,6	88	747,83	1,6	91	748,88	0,7	94	4,9	2,2	Couvert	O.N.O. [illegible]
22	752,27	—0,4	97	755,00	2,0	91	752,52	1,3	92	753,61	0,2	97	751,15	0,9	98	750,36	1,6	98	2,1	—0,3	Couv.; léger brouillard	N. [illegible]
23	744,94	2,1	97	743,76	5,2	94	741,88	7,4	78	741,69	4,6	85	740,68	2,3	98	739,84	2,4	94	7,7	0,8	Nuageux; qq. éclaircies	O.S.[illegible]
24	737,47	0,8	94	737,45	3,2	89	738,74	3,6	89	737,60	3,2	93	736,98	2,0	99	737,07	2,0	95	5,2	0,3	Couvert	[illegible]
25	737,97	1,2	98	739,06	1,8	93	739,79	2,2	95	742,34	1,7	99	742,67	0,6	96	744,48	1,0	98	2,4	—0,4	Couvert	[illegible]
26	745,41	1,4	93	745,76	2,0	88	748,39	1,6	97	747,56	0,4	84	748,78	—0,9	84	749,02	0,2	86	2,0	0,8	Couvert	[illegible]
27	751,19	0,3	77	751,27	0,6	78	750,91	0,9	76	751,36	0,2	80	751,36	0,4	84	751,02	0,4	90	1,3	0,0	Couvert	[illegible]
28	751,16	—0,6	88	751,49	—0,4	80	751,29	—0,3	78	751,61	—1,2	78	752,00	—1,4	80	750,02	—2,7	86	—0,3	—0,7	Couvert	[illegible]
29	752,33	—2,8	85	752,53	0,3	77	752,33	1,3	79	752,08	—0,6	87	754,02	—0,6	77	754,71	—1,4	84	1,4	—4,5	Très-nuageux	[illegible]
30	756,02	—2,	93	753,57	1,9	79	755,02	1,1	66	754,79	—1,5	86	754,59	—2,5	94	754,95	—2,0	84	1,5	—4,5	Beau; nuag. [illegible]	[illegible]
31	752,04	—2,2	93	751,46	0,5	78	751,17	0,5	77	750,73	—0,9	84	753,89	—2,3	89	752,01	—0,5	89	0,5	—3,9	Nuageux; qq. écl[illegible]	[illegible]

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, [illegible] ; terrasse, [illegible].

TABLE DES MATIÈRES.

Tome XLIX. (3e Série.)

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

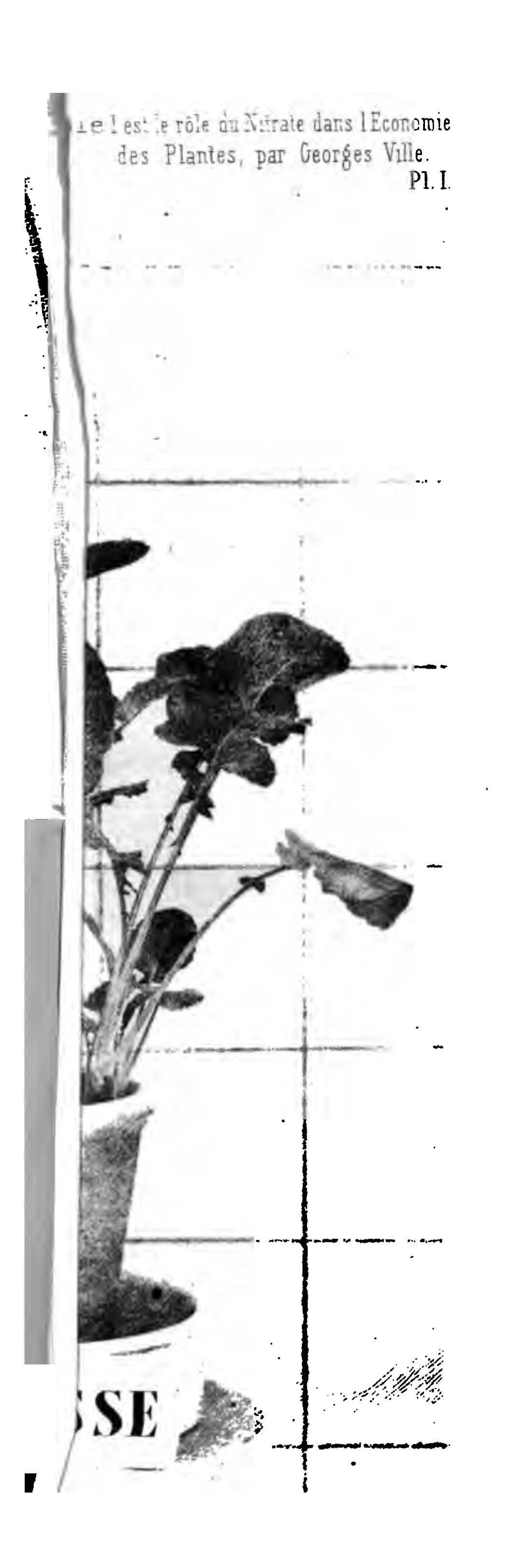
Extraits par M. VERDET.

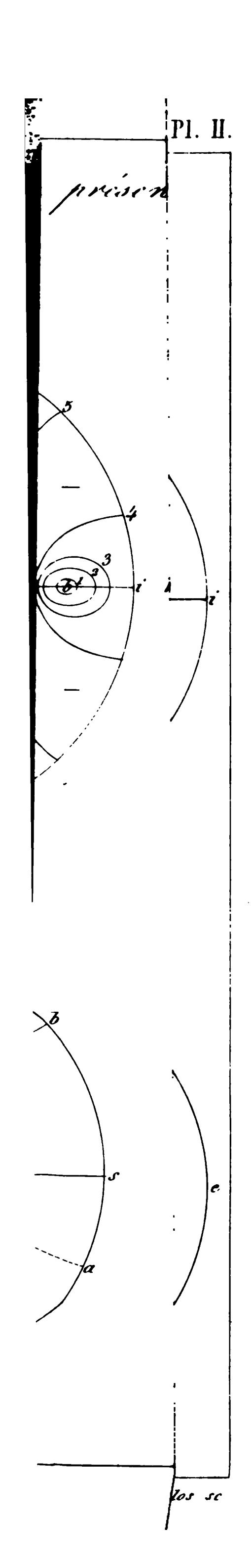
PLANCHES.

Pl. I. — Quel est le rôle des nitrates dans l'économie des plantes.
Pl. II. — Sur l'état électrique induit dans un disque métallique tournant en présence d'un aimant.
Pl. III. — De l'influence de la température sur les phénomènes qui se passent dans les tubes capillaires. — Mémoire sur la mesure des indices de réfraction des gaz.

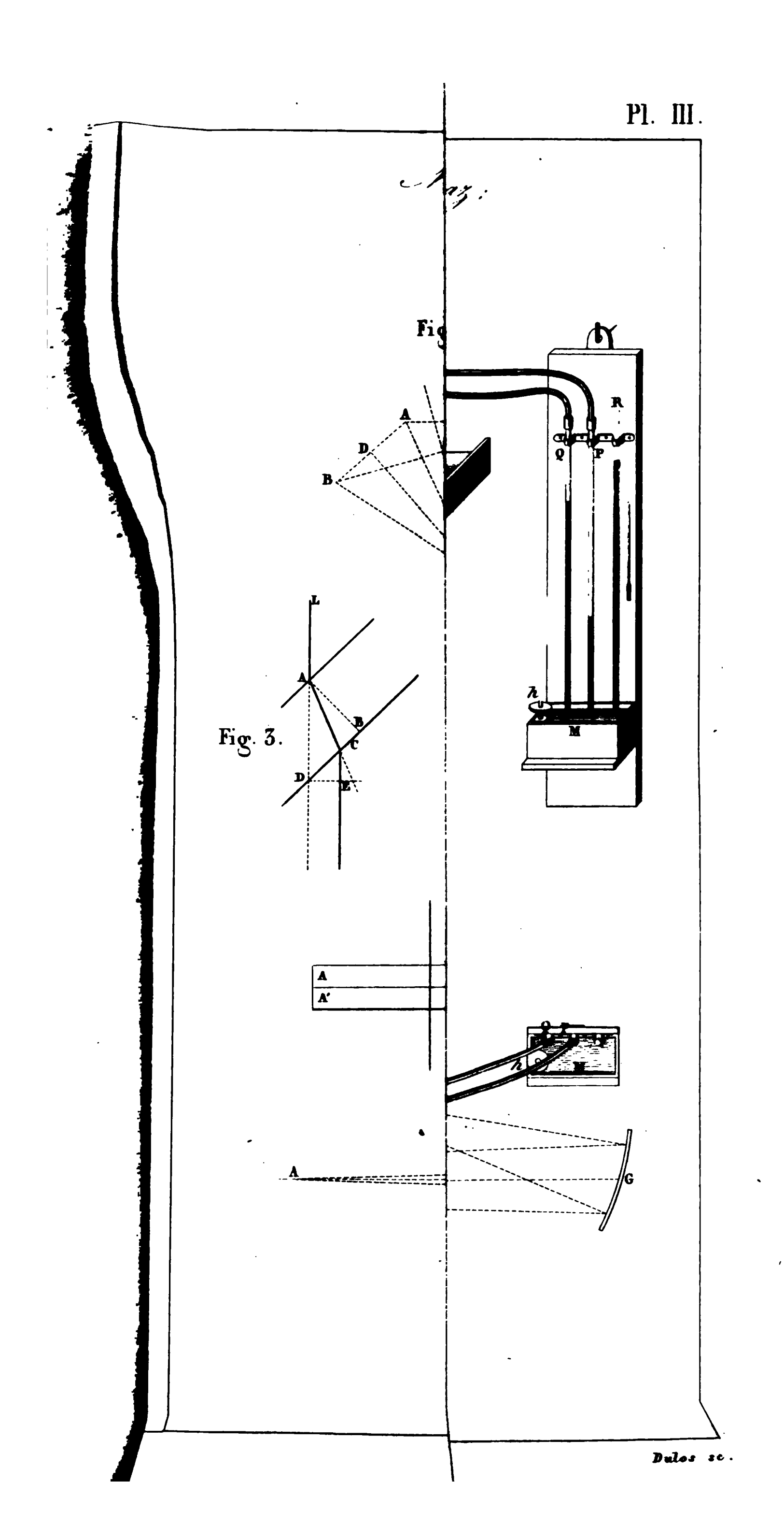
FIN DE LA TABLE DU TOME QUARANTE-NEUVIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.


le est le rôle du Nitrate dans l'Economie
des Plantes, par Georges Ville.
Pl. I.
SSE


Pl. II.
5
4
3
2
1
i
s
a
b
e

Pl. III.



THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L



MAY 26 1939